

✓

HELVETICA PHYSICA ACTA

SOCIETATIS PHYSICAE HELVETICAE
COMMENTARIA PUBLICA

VOLUMEN XVIII

BASILEAE • IN AEDIBUS E. BIRKHAUSER & CIE.
MCMXXXV

Schweizerische Physikalische Gesellschaft
Copyright 1945 by: Société Suisse de Physique
Società Fisica Svizzera

Druck von Emil Birkhäuser & Cie., A. G., Basel

Die Messung der Geschwindigkeit und der Absorption von Ultraschall in Gasen vermittelt der optischen Methode

von Hans Bömmel.

(11. XI. 1944.)

1. Einleitung.

Seit der Entdeckung, dass in mehratomigen Gasen die Schallgeschwindigkeit in bestimmten Frequenzbereichen frequenzabhängig sein kann, also Dispersion auftritt, haben Schallgeschwindigkeits- und Absorptionsmessungen in Gasen besonderes Interesse gefunden, da sich aus der Lage und Grösse der Dispersionsgebiete wichtige molekularkinetische Folgerungen ziehen lassen. Es sei hier zunächst kurz die theoretische Deutung der Schalldispersion beschrieben, wie sie von HERZFELD und RICE¹⁾, HENRY²⁾, RUTGERS³⁾ und in der anschaulichsten und einfachsten Form vor allem von H. O. KNESER⁴⁾ gegeben wurde.

In einem Gas, dessen Energie zu einem merklichen Teil aus innerer Energie besteht, wird das Verhältnis zwischen angeregten Molekeln, d. h. solchen, die neben der Translations- noch Schwingungs- und Rotationsenergie besitzen, und nicht angeregten Molekeln nur von der Temperatur abhängig sein. Da nun beim Durchgang einer Schallwelle durch ein Gas adiabatische Temperaturschwankungen eintreten, so können diese Konzentrationschwankungen der angeregten Molekeln hervorrufen. Ist die Periode der Schallschwingungen gross gegenüber der Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen angeregten und nicht angeregten Molekeln nötig ist, dann werden nur Gleichgewichtszustände durchlaufen. Wird aber die Periode vergleichbar mit der Einstelldauer oder kleiner als sie, dann kann das Konzentrationsgleichgewicht den schnellen Temperaturschwankungen nicht mehr folgen, und bei sehr hohen Frequenzen verhält sich das Gas so, als ob der betreffende Schwingungs- oder Rotationsfreiheitsgrad gar nicht vorhanden wäre, d. h. das Verhältnis der spezifischen

¹⁾ K. F. HERZFELD und F. O. RICE, Phys. Rev. **31**, 691, 1928.

²⁾ P. S. H. HENRY, Proc. Cambr. Phil. Soc. **28**, 249, 1932.

³⁾ A. J. RUTGERS, Ann. Physik, **16**, 350, 1933.

⁴⁾ H. O. KNESER, Ann. Physik, **11**, 761, 1931.

Wärmen wird grösser und damit auch die Schallgeschwindigkeit. Die Lage des Dispersionsgebietes wird im wesentlichen durch die „Relaxationszeit“ genannte Grösse

$$\gamma = \frac{1}{k_{1 \rightarrow 0} + k_{0 \rightarrow 1}}$$

bestimmt, worin $k_{1 \rightarrow 0}$ gleich der Zerfallskonstanten für ein Schwingungsquantum, d. h. gleich der reziproken Lebensdauer eines Quants, und $k_{0 \rightarrow 1}$ gleich der reziproken Lebensdauer eines Moleküls im nicht angeregten Zustand ist. Wenn $k_{1 \rightarrow 0} \gg k_{0 \rightarrow 1}$, dann ist $\gamma = \frac{1}{k_{1 \rightarrow 0}}$ ungefähr gleich der Lebensdauer der angeregten Quanten.

Der Quotient $\frac{k_{1 \rightarrow 0}}{N}$, wo N die Stosszahl bedeutet, ist die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung eines Quants pro einem Stoss. Da die Übergangswahrscheinlichkeit bei Druckänderung konstant bleibt, so wird durch die veränderte Stosszahl bei einer Druckänderung eine entsprechende Änderung der Zerfallskonstanten $k_{1 \rightarrow 0}$ bewirkt. Das bedeutet, dass

$$\gamma \sim \frac{1}{p} \quad (p = \text{Druck})$$

ist. Bei Druckerhöhung oder -verminderung verschiebt sich daher das Dispersionsgebiet nach höheren oder tieferen Schallfrequenzen. Diese Tatsache kann man dazu verwenden, um mit einer einzigen Frequenz durch Variation von p eine ganze Dispersionskurve aufzunehmen.

Schallgeschwindigkeits- und Absorptionsmessungen in Gasen wurden bisher fast ausschliesslich mit dem sogenannten Ultraschallinterferometer ausgeführt, das in einem grossen Frequenzbereich als das genaueste Instrument für derartige Messungen anzusehen ist. Dasselbe besteht im Prinzip aus einer Schallquelle, gewöhnlich einem Piezoquarz, der sich in veränderlichem Abstand ein Reflektor gegenüber befindet. Man beobachtet nun die Rückwirkung der reflektierten Welle auf die Schallquelle, die sich z. B. in Anodenstromänderungen des erregenden Senders bemerkbar macht. Diese Rückwirkung ist am grössten, wenn der Abstand Reflektor–Quarz ein Vielfaches der halben Schallwellenlänge ist, d. h. bei akustischer Resonanz. Beim Verschieben des Reflektors führt daher der Anodenstrom periodische Schwankungen aus, aus denen sich die Wellenlänge und damit bei bekannter Frequenz die Schallgeschwindigkeit bestimmen lässt. Durch Verwendung selbstregistrierender Anordnungen¹⁾, bei denen Reflektorver-

¹⁾ J. ZÜHLKE, Ann. Physik **21**, 667, 1934.

schiebung und Anodenstromänderung gleichzeitig auf einem Registrierstreifen aufgenommen werden, lässt sich mit dem Interferometer bei Absolut- und Relativmessungen der Schallgeschwindigkeit eine Genauigkeit von bis zu 1‰ erzielen¹⁾.

Bei höheren Frequenzen als etwa 1500 kHz versagt aber das Interferometer, weil dann erstens infolge der starken Schallabsorption der Abstand Quarz—Reflektor sehr klein gemacht werden muss, um überhaupt noch stehende Wellen zu erhalten, und zweitens die Intensität der stehenden Welle gross genug sein muss, um noch die Rückwirkung auf den Schallquarz messen zu können. Hinzu kommt noch, dass bei der relativ langen Dauer einer Messung mit dem Interferometer das Gas sich, wenn die Absorption gross ist, stark erwärmt und ein Temperaturgradient sowohl längs des Schallstrahls als auch zwischen Schallstrahl und umgebendem Medium eintritt.

Es schien daher berechtigt, einmal zu untersuchen, ob nicht eine optische, bisher hauptsächlich bei Messungen in Flüssigkeiten angewandte Methode für Frequenzen oberhalb 1000—1500 kHz noch zu brauchbaren Resultaten führt, nämlich die Methode der Lichtbeugung an Ultraschallwellen. Diese Methode beruht auf der von DEBYE und SEARS²⁾ und LUCAS und Biquard³⁾ entdeckten Tatsache, dass Ultraschallwellen auf durchgehendes Licht wie ein Beugungsgitter wirken. Lässt man durch einen Ultraschallstrahl senkrecht zu dessen Fortpflanzungsrichtung ein paralleles Lichtbündel fallen, so wird ein Teil des Lichtes nach beiden Seiten abgelenkt, und die Beugungswinkel α_n berechnen sich nach der beim Strichgitter gültigen Formel:

$$\sin \alpha_n = \frac{n \cdot \lambda}{A}$$

(λ = Lichtwellenlänge, A = Schallwellenlänge, $n = 1, 2, \dots$). Misst man mit einer geeigneten Anordnung die Beugungswinkel, so kann man A und damit bei bekannter Schallfrequenz die Schallgeschwindigkeit berechnen.

Diese Methode wurde bisher zu Messungen in Gasen nicht angewendet. Als Grund dafür⁴⁾ wird angegeben, dass die erzielbare Genauigkeit zu gering sei infolge der starken Dämpfung der Ultra-

¹⁾ E. HIEDEMANN: „Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung“, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, 1939.

²⁾ P. DEBYE und F. W. SEARS, Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 409, 1932.

³⁾ R. LUCAS und P. Biquard, C. R. **194**, 2132, 1932.

⁴⁾ Z. B. L. BERGMANN: „Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik“, 2. Aufl., S. 185, VDI-Verlag Berlin, 1939.

schallwellen in Gasen. Diese bewirke erstens, dass nur wenige Schallwellenlängen zur Beugung beitrügen, die Beugungsbilder also unscharf würden, da man dann ein „Gitter“ mit nur wenigen Strichen hätte, und zweitens erhalte man nur das Spektrum erster Ordnung, dessen Beugungswinkel zu klein sei, um genügend genau messbar zu sein. Der letztere Grund ist sicher nicht stichhaltig, da wegen der kleinen Schallgeschwindigkeit in Gasen die „Gitterkonstante“ bei höheren Frequenzen klein ist und daher die Beugungswinkel auch der ersten Ordnung noch genügend gross werden, um hinreichend genau messbar zu sein. Da KORFF¹⁾ bei anderen Untersuchungen in Gasen mit einer Frequenz von 4280 kHz noch scharfe Beugungsbilder erhielt, die sicher auch zu Schallgeschwindigkeitsmessungen geeignet gewesen wären, so konnte man annehmen, dass die erstgenannte Ursache sich erst bei höheren Frequenzen störend bemerkbar macht.

In der vorliegenden Arbeit werden nun einige Versuche beschrieben, die gemacht wurden, um die Eignung der optischen Methode für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Gasen zu prüfen und gleichzeitig Dispersionsmessungen bei höheren Frequenzen, als bisher verwendet wurden, durchzuführen.

2. Prinzipielle Anordnung.

Die optische Anordnung zeigt Fig. 1. Mit einem Zeiss'schen C-Filter F wird aus dem Licht einer Quecksilberlampe L die Linie 4358 Å.E. ausgefiltert und mit dem Kondensor K auf den horizontalen Spalt S konzentriert (in Fig. 1 um 90° gedreht darge-

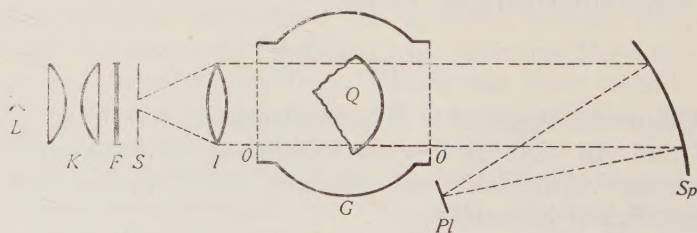


Fig. 1.

stellt). Das von diesem ausgehende Licht wird durch die Linse l ($f = 70$ cm, $\varnothing = 4$ cm) parallel gemacht und fällt dann durch die beiden Fenster o des Gasbehälters G auf den Hohlspiegel Sp ($f = 75$ cm, $\varnothing = 6$ cm), der es wieder sammelt. In seiner Brennebene entstehen dann die Beugungsspektren, die mit der Platte Pl photographiert und deren Abstände mit einem Komparator von

¹⁾ W. KORFF, Phys. Z. **37**, 708, 1936.

Zeiss ausgemessen werden. Auf dem Boden des Gasbehälters lag horizontal der Piezoquarz Q auf, der das Schallfeld erzeugte. Der Hohlspiegel Sp war so gedreht, dass das Beugungsbild ca. 20 cm seitlich des Gasbehälters entstand¹⁾; so war es möglich, dasselbe durch eine Lupe zu beobachten und gleichzeitig die Neigung des Gasbehälters mit dem Quarz so einzustellen, dass der Lichtstrahl senkrecht zum Schallstrahl einfiel. Dies erkennt man daran, dass dann das Beugungsbild symmetrisch zu beiden Seiten der nullten Ordnung liegt.

Bei dieser Anordnung berechnet sich für kleine Beugungswinkel α_n die Schallgeschwindigkeit V nach der Formel:

$$V = \frac{n \cdot \lambda \cdot \nu \cdot f}{a_n}$$

(n = Ordnungszahl, λ = Lichtwellenlänge, ν = Schallfrequenz, f = Spiegelbrennweite, a_n = halber Abstand der Beugungsspektren n -ter Ordnung.)

Die erreichbare Genauigkeit bei Absolutmessungen hängt also im wesentlichen davon ab, wie genau f und a_n bestimmt werden können, da eine exakte Bestimmung von λ und ν keine Schwierigkeiten macht.

Eine Messung von f auf einige ‰ genau ist aber sehr schwer. Da im allgemeinen die genauen Absolutwerte der Schallgeschwindigkeit weniger interessieren als deren Dispersion, wenn eine solche vorhanden ist, so wurde auf Absolutmessungen verzichtet und alle Messungen auf Luft bezogen, d. h. die ganze Apparatur mit Luft geeicht.

Um verschiedene Messungen miteinander vergleichen zu können, muss natürlich die Temperatur, bei der sie ausgeführt wurden, möglichst genau bekannt sein. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein dünnes Hg-Thermometer mit 0,1 C-Teilung, das, so in den Deckel des Gasgefäßes eingekittet war, dass es sich wenig ausserhalb des Schallfeldes, mit seinem unteren Ende etwa 0,5 cm oberhalb des Piezoquarzes befand.

Die Tatsache, dass das Thermometer sich ausserhalb des Schallstrahles befinden muss und natürlich auch eine gewisse Trägheit besitzt, bewirkt, dass es sicher nicht genau die momentan im Schallfeld herrschende Temperatur anzeigt. Um diese Unsicherheit zu vermeiden, wurde daher für die Dispersionsmessungen eine Anordnung gewählt, die es gestattet, das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten bei zwei verschiedenen Frequenzen unter genau gleichen Temperatur-Bedingungen zu messen.

¹⁾ Eine merkliche astigmatische Verzerrung der Beugungsbilder entstand dadurch nicht.

Wie BERGMANN¹⁾, PARTHASARATHY u. a. bei Versuchen in Flüssigkeiten gezeigt haben, werden bei gleichzeitiger Erregung eines Quarzes in mehreren Eigenfrequenzen, die Beugungsbilder aller dieser Frequenzen sichtbar. Es wurden daher, durch gleichzeitiges Erregen des von uns benutzten Quarzes in seiner Grund- und dritten respektive fünften Oberschwingung, die Beugungsspektren beider Frequenzen zusammen photographiert und das Verhältnis ihrer Abstände auf der Platte gemessen. Da bei kleinen Beugungswinkeln der Abstand der Spektren proportional der Schallfrequenz ist, so muss dieses Verhältnis, wenn *keine* Dispersion vorhanden, gleich dem Verhältnis der beiden Schallfrequenzen sein. Nämlich dagegen z. B. die Schallgeschwindigkeit mit steigender Frequenz zu, so müsste sich das Abstandsverhältnis der Beugungsspektren entsprechend ändern, weil ja dann die Schallwellenlänge, die die Gitterkonstante darstellt, nicht mehr umgekehrt proportional zur Frequenz sein würde. Die Schallfrequenzen sind durch Messung der elektrischen Quarzfrequenzen sehr genau bestimmbar.

Mit der beschriebenen Anordnung wurden nun Versuche in Luft, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Argon vorgenommen.

Auf eine besondere Reinigung der benutzten Gase wurde verzichtet und alle, ausser der Luft, direkt aus Bomben entnommen. Für gute Trocknung der Gase wurde durch ein dem Gasbehälter vorgeschaltetes P_2O_5 -Rohr sowie durch zwei kleine mit P_2O_5 gefüllte Schalen im Behälter *G* selbst gesorgt.

Der Druck betrug zunächst bei allen Versuchen 720 m/m Hg.

3. Gasbehälter, Quarz und Quarzhalterung.

Der Gasbehälter war ein zylindrisches Messinggefäß von 6,5 cm Höhe und 8,5 cm Innendurchmesser (Fig. 2). Der Ein- und Austritt des Lichtes erfolgte durch 2 runde Glasfenster von 4 cm Durchmesser, die, mit je 2 Gummiringen zur Abdichtung, durch aufgeschraubte Messingringe am Gefäß befestigt waren. An beiden Seiten war je ein kleiner Messingstutzen angelötet. In den einen war ein Ebonitpfropfen eingekittet, durch den die elektrische Zuleitung zur oberen Quarzelektrode führte, die Zuleitung zur zweiten Elektrode erfolgte durch das Gefäß selbst. Der Quarz lag auf einer metallischen Unterlage von passender Höhe. Auf den anderen Stutzen war ein Glasrohr gekittet, von dem aus die Verbindungen zum Trockenrohr *T*, Manometer *M*, Gasbombe und Pumpe gingen. Der mit zwischengelegter Gummidichtung aufge-

¹⁾ L. BERGMANN, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **43**, 83, 1934.

schraubte Deckel war ebenfalls mit einem angelöteten Messingstutzen versehen, in den das Thermometer t eingekittet war.

Als Piezoquarz wurde ein Bruchstück (von ca. 18 cm^2 Oberfläche) eines ursprünglich runden Quarzes von 6 cm Durchmesser und 3 mm Dicke verwendet, der bei den Vorversuchen infolge zu hoher Belastung gesprungen war. Die einzelnen Bruchstücke erhielten dabei anscheinend günstigere Berandungen, da sie die gleiche und sogar grössere Belastung vertrugen, ohne wieder zu springen.

Der Quarz hatte eine Grundfrequenz von 951 kHz; er wurde gleichzeitig in der Grundschwingung und der 3. Oberschwingung oder in der Grundschwingung und der 5. Oberschwingung erregt.

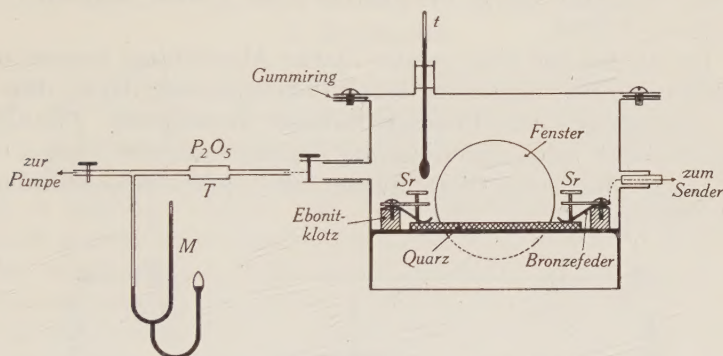


Fig. 2.

Als Elektroden waren auf dem Piezoquarz dünne Kupferschichten elektrolytisch aufgebracht, weil die ursprünglich aufgestäubten Goldelektroden bei den Vorversuchen durch Funkenüberschläge beschädigt worden waren und die Cu-Schichten rasch und bequem erneuert werden konnten. Die Dämpfung war nicht merklich grösser als mit den Goldelektroden.

Gehaltert war der Quarz derart, dass er an seinen äussersten Enden durch zwei auf Ebonitklötzchen isoliert befestigte Bronzefedern mit mässigem Druck gegen seine Unterlage gedrückt wurde. Der Druck konnte durch die beiden Schrauben Sr (Fig. 2) reguliert werden.

4. Sender, Frequenzbestimmung.

Zur Erregung der Grundschwingung diente ein quarzgesteuerter Gegentaktsender der Firma Habicht in Schaffhausen. Für die beiden anderen Frequenzen wurde ein zweiter kleiner Gegentaktsender mit zwei Philipsröhren TC 04/10 verwendet, für den aber leider keine passenden Steuerquarze vorhanden waren. Um von

diesem Sender die Frequenz möglichst exakt zu bestimmen, wurde wie folgt vorgegangen:

Da der genaueste Wellenmesser des Institutes, ein Ultrakurzwellenmesser von RÖHDE und SCHWARZ in München (Wellenbereich 0,9—10 m), nur für viel höhere Frequenzen geeignet war, konnten die Frequenzen der beiden Sender nicht direkt miteinander verglichen werden. Es wurden statt dessen passende Oberschwingungen der beiden Sender miteinander verglichen, und zwar wurde die Frequenz der 45. Oberschwingung des quartzesteuerten Senders mit der Frequenz der 15. respektive 9. Oberschwingung des zweiten Senders verglichen. Die Messung ergab für das Verhältnis dieser Frequenzen nicht 1,0000, sondern 1,0032 respektive 1,0016.

Der Grund für diese relativ starke Abweichung konnte nicht ermittelt werden, liegt aber vermutlich entweder darin, dass der zur Erzeugung der Ultraschallwellen verwendete Piezoquarz mehrere dicht beieinanderliegende Grundfrequenzen besaß, oder aber daran, dass seine Oberschwingungen nicht streng harmonisch sind (Halterung?).

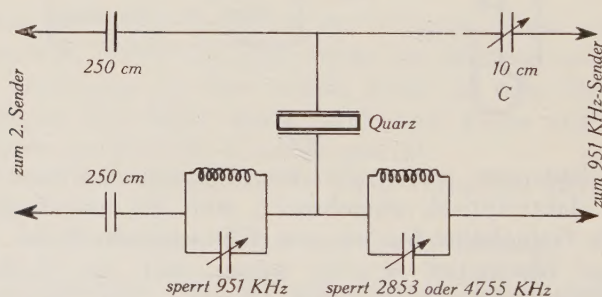


Fig. 3.

Der genannte Wellenmesser eignete sich auch sehr gut zur Kontrolle der Frequenzkonstanz während einer Messung, da er nach dem Überlagerungsprinzip konstruiert ist und das Eintreten der Resonanz mit der zu messenden Schwingung durch Verschwinden des Schwebungstones im Kopfhörer festgestellt wird. Wurde daher der Wellenmesser etwas gegen die Resonanzeinstellung verstimmt und eine bestimmte Höhe des Schwebungstones eingestellt, so machte sich jede Frequenzänderung des Senders durch eine Änderung der Tonhöhe bemerkbar. Die Frequenz blieb bei allen Versuchen immer sehr gut konstant.

Die Einstellung des zweiten Senders auf die Eigenfrequenzen des Schallquarzes erfolgte derart, dass der Drehkondensator des

Senders langsam durchgedreht wurde, bis die Beugungsspektren in der Brennebene des Spiegels sichtbar wurden, was mit einer Lupe beobachtet wurde. Die Einstellung war sehr scharf, was bedeutet, dass der Quarz in der beschriebenen Halterung nur sehr schwach gedämpft ist.

Die gleichzeitige Ankopplung des Quarzes an beide Sender zeigt Fig. 3. Damit sich die beiden Sender gegenseitig nicht störten, war in die Zuleitungen je ein Sperrkreis für die Frequenz des anderen geschaltet. Wie weiter unten noch erwähnt wird, war es nötig, die Ankopplung des 951-kHz-Senders variieren zu können dazu diente der kleine Drehkondensator *C* (Fig. 3).

5. Ergebnisse.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zunächst wurde das Gasgefäß 5mal abwechselnd mit einer Kapselpumpe auf ca. 0,2 mm Hg ausgepumpt und mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt, um das Gefäß durchzuspülen. Die letzte Füllung blieb 4 Stunden stehen, um Feuchtigkeitsreste zu beseitigen. Danach wurden beide Sender eingeschaltet, mit dem Wellenmesser in der beschriebenen Weise das Verhältnis der Quarzfrequenzen bestimmt, darauf noch einmal ausgeschaltet und etwas gewartet, um die durch diese Messung etwa auftretende Temperaturänderung im Gasbehälter auszugleichen. Dann wurde die Temperatur abgelesen, die Sender wieder eingeschaltet, die Beugungsbilder photographiert (Belichtungszeit 10 Sekunden bei 951 und 2853 kHz respektive 15 Sekunden bei 951 und 4755 kHz), wieder die Temperatur abgelesen und zum Schluss nochmals das Verhältnis der Frequenzen kontrolliert. Die Temperaturerhöhung während der Belichtungszeit betrug $0,4-0,6$, doch kann sie wegen der Trägheit des Thermometers in Wirklichkeit grösser sein. Um zu prüfen, ob die Temperaturerhöhung wirklich nur durch die Schallabsorption im Gase und die Eigenerwärmung des Quarzes verursacht und nicht etwa durch Wirbelströme im Quecksilber des Thermometers gefälscht wurde, wurden beide Sender etwas gegen die Resonanzeinstellung verstimmt, so dass der Quarz nicht mehr schwang, und etwa 20 Minuten in Betrieb gelassen, doch wurde nach dieser Zeit keine Temperaturänderung beobachtet.

Bei der Frequenz 2853 kHz waren die Beugungsbilder der 1. Ordnung scharf und intensiv, die der 2. Ordnung zwar noch sichtbar, aber nicht deutlich genug, um ausmessbar zu sein. Bei direkter Ankopplung des 951-kHz-Senders konnten zwar ohne weiteres noch die 4. Ordnungen sichtbar gemacht werden, doch

wurde er, um die eintretende Erwärmung auf ein Minimum zu beschränken, über den kleinen Drehkondensator *C* so lose angekoppelt, dass auch bei dieser Frequenz nur die 1. Ordnungen auftraten. Die Abstände der beiden Spektren 1. Ordnung betrugen bei 951 kHz in den verschiedenen Gasen ca. 1,8—2 mm.

Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse mit der beschriebenen Anordnung. Die erste Kolonne gibt das verwendete Gas an, die zweite und dritte das gemessene Verhältnis $a:b$ der Abstände a und b der beiden Beugungsspektren 1. Ordnung bei $\nu = 951$ und 2853 kHz respektive bei $\nu = 951$ und 4755 kHz, wobei gleichzeitig das mit dem Wellenmesser bestimmte Verhältnis der Quarzfrequenzen $\nu_1:\nu_2$ angegeben ist. Die vierte Kolonne gibt die berechneten (auf Luft = 331,5 m/sec bei 0° C. bezogenen) und auf 0° C. reduzierten Schallgeschwindigkeiten an, während die letzte Kolonne die der Literatur entnommenen, bei Hörfrequenzen gemessenen Schallgeschwindigkeiten zeigt¹⁾.

Tabelle 1.

	$\frac{a}{b}$ bei $\frac{\nu_1}{\nu_2} = 3,0095$	$\frac{a}{b}$ bei $\frac{\nu_1}{\nu_2} = 5,0082$	<i>V</i> m/sec.	<i>V</i> m/sec Gemessen von
Ar	$3,007_8 \pm 0,003_0$	$5,011_2 \pm 0,006_0$	$307,8 \pm 0,9$	308,6 (berechnet für ein Gemisch von 90,1% Ar + 9,8% N ₂ + 0,1% O ₂).
CO ₂	$3,008_5 \pm 0,002_3$	$5,015_5 \pm 0,005_6$	$268,3 \pm 0,7$	258,0 BUCKENDAHL
O ₂	$3,009_9 \pm 0,002_8$	$5,009_3 \pm 0,006_0$	$316,6 \pm 0,9$	315,2, SCHEEL und HEUSE, 317 DULONG.
N ₂	$3,010_1 \pm 0,003_3$	$5,007_8 \pm 0,006_1$	$336,6 \pm 1,0$	337,5 BUCKENDAHL
Luft	$3,008_8 \pm 0,003_0$	$5,010_8 \pm 0,006_0$	331,5	331,5 angenommener Bezugswert

Bei jedem Gas wurden 10 Aufnahmen der Beugungsbilder gemacht und die experimentellen Fehler in der üblichen Weise bestimmt. Wie man sieht, ist bei keinem der untersuchten Gase innerhalb der Fehlergrenze eine Frequenzabhängigkeit festzustellen, und mit Ausnahme von CO₂ stimmen die berechneten Schallgeschwindigkeiten mit den bei Hörfrequenzen gemessenen überein. Die Messung in Argon wurde ausgeführt, um die Genauigkeit der Apparatur mit einem Gase, in dem bestimmt keine Dispersion auftreten kann, festzustellen. Das verwendete Argon enthielt nach Angabe der Firma an Verunreinigungen 9,8% N₂ und 0,1% O₂.

¹⁾ Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikal. Chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. II. Seite 1633, Verlag J. Springer Berlin, 1923.

Wegen dieser Verunreinigung kann man den in Ar gemessenen Wert von V nicht mit dem in reinem Ar gemessenen Wert vergleichen, sondern man muss zum Vergleich die Schallgeschwindigkeit V_g des Ar—N₂-Gemisches berechnen.

Nach SCHWEIKERT¹⁾ ist das Verhältnis der spez. Wärmen κ_g eines aus zwei Komponenten bestehenden Gasgemisches:

$$\kappa_g = \frac{P_1 \kappa_1 (\kappa_2 - 1) + P_2 \kappa_2 (\kappa_1 - 1)}{P_1 (\kappa_2 - 1) + P_2 (\kappa_1 - 1)}.$$

worin P_1 und P_2 die Partialdrucke der beiden Komponenten, κ_1 und κ_2 deren $\frac{c_p}{c_v}$ -Werte bedeuten. Mit den Werten $\kappa_1(\text{Ar}) = 1,668$ und $\kappa_2(\text{N}_2) = 1,404$ ergibt sich in unserem Fall:

$$\kappa_g = 1,627.$$

Hieraus sowie der aus den Dichten der Komponenten ($\rho_{Ar} = 1,784 \cdot 10^{-3}$, $\rho_{N_2} = 1,251 \cdot 10^{-3}$ bei Normalbedingungen) berechneten Dichte ρ_g des Gemisches

$$\rho_g = 1,731 \cdot 10^{-3}$$

erhält man für die Schallgeschwindigkeit im Gemisch:

$$V_g = 308,6 \text{ m/sec}$$

ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenze mit dem von uns gefundenen übereinstimmt.

Die Schallgeschwindigkeit in CO₂ ergab sich, wie Tabelle 1 zeigt, um etwa 3,8% höher als bei Hörfrequenzen. Nun ist schon lange bekannt²⁾³⁾, dass CO₂ zwischen 15 und 1000 kHz ein Dispersionsgebiet besitzt, das durch den Ausfall von Knickschwingungen und von symmetrischen Valenzschwingungen und der dadurch verkleinerten spezifischen Wärme entsteht. Nach WALLMANN⁴⁾ liegt der Wendepunkt der Dispersionskurve, auf den Druck von 720 mm Hg umgerechnet, bei 67 kHz, und die gesamte Schallgeschwindigkeitszunahme beträgt 3,7%, was mit unserem oben genannten Ergebnis gut übereinstimmt, da die von uns verwendeten drei Frequenzen alle bereits oberhalb des Dispersionsgebietes liegen.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass sich mit der beschriebenen Anordnung auch noch bei hohen Frequenzen eine verhältnismässig grosse Genauigkeit erzielen lässt. Es war deshalb natürlich

¹⁾ G. SCHWEIKERT: Ann. Phys. **48**, 593, 1915.

²⁾ H. O. KNESER, Ann. Phys. **11**, 777, 1931.

³⁾ M. WALLMANN, Ann. Phys. **21**, 671, 1934.

⁴⁾ Loc. cit.

von Interesse, die Methode auch einmal innerhalb eines Dispersionsgebietes anzuwenden. Dazu bietet die anfangs erwähnte Abhängigkeit der Lage des Dispersionsgebietes vom Druck die Möglichkeit. Um die Mitte der Dispersionskurve von CO_2 in unser Frequenzintervall, z. B. nach 1500 kHz, zu verschieben, wäre allerdings ein Druck von etwa 21 Atm nötig. Da der verwendete Gasbehälter für so hohe Drucke nicht geeignet war, so wurde noch ein weiteres Mittel zu Hilfe genommen, um das Dispersionsgebiet nach der gewünschten Frequenz zu verschieben.

Wie durch eine grosse Zahl von Arbeiten, besonders von EUCKEN und Mitarbeitern, bekannt ist, wird durch Fremdgaszusätze das Dispersionsgebiet nach höheren Frequenzen verschoben. Diese Verschiebung hängt im allgemeinen linear von der Fremdgaskonzentration ab. EUCKEN und BECKER¹⁾ sowie WALLMANN²⁾ haben z. B. CO_2 — H_2 -Gemische untersucht. Aus ihren Messungen kann man entnehmen, dass durch Zusatz von 10% H_2 zu CO_2 der Wendepunkt der Dispersionskurve ungefähr zur Frequenz 820 kHz rückt (auf 720 mm Hg umgerechnet). Erhöht man nun noch den Gesamtdruck um das 2,5-fache auf 1800 mm Hg, so verschiebt er sich etwa zur Frequenz 2050 kHz, d. h. etwas oberhalb der Mitte des Frequenzintervalls zwischen 951 und 2853 kHz. Auf diese Weise kommt unser verwendetes Frequenzintervall in das Gebiet des grössten Anstiegs der Schallgeschwindigkeit zu liegen. Man muss daher hier die maximale Abweichung des Verhältnisses der Beugungswinkel von demjenigen der Frequenzen erwarten.

Die Messungen unter den obigen Bedingungen (10% Zusatz von H_2 , Druck 1800 mm Hg) ergaben für das Verhältnis der Beugungswinkel

$$a : b = 2,944_5 \pm 0,006_7$$

während das der zugehörigen Frequenzen wieder

$$\nu_1 : \nu_2 = 3,0095$$

war. Die Zunahme der Schallgeschwindigkeit beträgt also 2,16 %. Aus der Dispersionskurve von WALLMANN würde man im Gebiet des steilsten Anstieges für ein Intervall von 1,5 Oktaven eine Geschwindigkeitsänderung von 1,9% ablesen.

Die kleinere Genauigkeit dieser letzten Messung ($\pm 0,006_7$ gegen $\pm 0,002_3$ bei reinem CO_2) rührt daher, dass, wie bekannt³⁾,

¹⁾ A. EUCKEN und R. BECKER, Z. physik. Chem. (B) **27**, 219, 1934.

²⁾ M. WALLMANN, Ann. Phys. **21**, 671, 1934.

³⁾ Siehe z. B. H. O. KNESER, Ann. Phys. **16**, 337, 1933.

im Dispersionsbereich neben der Geschwindigkeitsänderung eine, ebenfalls durch die verzögerte Einstellung des Konzentrationsgleichgewichtes bedingte, zusätzliche „molekulare“ Schallabsorption eintritt. Infolgedessen waren bei diesen Versuchen die Beugungsbilder weniger intensiv und scharf.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die optische Methode noch brauchbare Messungen bei Frequenzen gestattet, bei denen andere Methoden, insbesondere die interferometrische, versagen.

6. Über die Möglichkeit einer Messung der Schallabsorption aus der Halbwertsbreite der Beugungsbilder.

Bei der Untersuchung der durch Lichtbeugung an Ultraschallwellen entstehenden Interferenzmaxima beobachtet man, dass diese um so unschärfer werden, je höher die Schallfrequenz ist. Dies ist ohne weiteres verständlich, da bei hohen Frequenzen infolge der dann sehr grossen Schallabsorption die Zahl und die Intensität der zur Beugung beitragenden „Gitterstriche“, d. h. Schallwellen, verringert wird und eine solche Verringerung bekanntlich das Auflösungsvermögen vermindert und somit verbreiternd auf die Beugungsmaxima wirkt. Es lag daher der Gedanke nahe, zu überlegen, ob man nicht z. B. durch eine Messung der Halbwertsbreite der Beugungsmaxima die Schallabsorption berechnen könne.

Macht man die Annahme, dass die Amplitude des in die 1. Ordnung abgebeugten Lichtes proportional der Schallamplitude ist, was bei nicht zu grosser Schallintensität und Schallfeldtiefe erlaubt ist¹⁾ (solange die höheren Ordnungen nicht mit merklicher Intensität auftreten), so kann man sich in erster Näherung das Beugungsbild entstanden denken durch Interferenz einer Reihe von n -kohärenten parallelen Strahlenbündeln, deren Amplitude von Strahl zu Strahl in konstantem Verhältnis abnimmt. (Hierbei vernachlässigt man die Tatsache, dass das Schallgitter zunächst nur ein Phasengitter ist und man eigentlich zur Erklärung des Zustandekommens der Beugungserscheinung die RAMAN-NATH'sche²⁾ Theorie zu Hilfe nehmen müsste.) Man ersetzt also gewissermassen das räumliche Schallgitter durch ein ebenes Gitter, bei dem die Intensität des auffallenden Lichtes längs der Breite des Gitters

¹⁾ Z. B. H. E. R. BECKER, Ann. Phys. **25**, 373, 1936.

²⁾ C. V. RAMAN und N. S. N. NATH, Proc. Indian. Acad. Sci. (A) **2**, 406, 1935.

abnimmt. Bekanntlich gilt in diesem Fall ganz allgemein bei senkrechter Inzidenz nach LUMMER und GEHRCKE¹⁾:

$$I_p = d^2 \left[\frac{\sin \left(\pi \frac{d \cdot \sin \alpha}{\lambda} \right)}{\pi \frac{d \cdot \sin \alpha}{\lambda}} \right]^2 \left[\frac{(1 - q^n)^2 + 4 \cdot q^n \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \varphi \cdot n}{\lambda} \right)}{(1 - q)^2 + 4 \cdot q \cdot \sin^2 \left(\pi \cdot \frac{\varphi}{\lambda} \right)} \right] \quad (1)$$

wo I_p die Intensität im Vereinigungspunkte der Strahlen im Unendlichfernen oder in der Brennebene einer Sammellinse, q das Amplitudenverhältnis zweier benachbarter Lichtbündel, φ den Gangunterschied zweier korrespondierender Strahlen in diesen Bündeln, n die Anzahl der Strahlen, λ die Lichtwellenlänge, d die Spaltbreite und α den Beugungswinkel bedeutet.

Da wir nun q auch gleich dem Verhältnis der Schallamplituden an zwei um eine Schallwellenlänge auseinanderliegenden Punkten des Schallfeldes setzen wollen, also

$$q^2 = e^{-\varepsilon \cdot A} \quad (2)$$

wo ε den Schallabsorptionskoeffizienten der *Intensität* und A die Schallwellenlänge bedeutet, so handelt es sich also darum, wenn man ε bestimmen will, eine Beziehung zu finden, die q als Funktion der Halbwertsbreite zu berechnen gestattet.

Da wir uns nur für die Halbwertsbreite eines einzelnen Beugungs-Maximums interessieren, können wir in der obigen Formel für I_p den ersten Klammerausdruck weglassen, ebenso den Proportionalitätsfaktor d^2 .

Weiter machen wir noch die Annahme, dass

$$q^n \ll 1$$

Jetzt vereinfacht sich die Formel für I_p , bis auf einen konstanten Faktor, zu

$$I_p = \frac{1}{(1 - q)^2 + 4 \cdot q \cdot \sin^2 \frac{\pi \cdot \varphi}{\lambda}}. \quad (3)$$

Dass die Annahme $q^n \ll 1$ berechtigt ist, sieht man sofort ein. Sobald nämlich merkliche Schallabsorption vorliegt, ist sicher $q < 1$. Bei einer Frequenz von z. B. 2853 kHz ist die Wellenlänge in einem Gas von der Grössenordnung 10^{-2} cm. Die Ausdehnung des Schallfeldes in Richtung der Schallfortpflanzung betrug bei

¹⁾ O. LUMMER und E. GEHRCKE, Wissenschaftl. Abhdlg. der Phys. Techn. Reichsanstalt 4 (1), 61, 1904, vgl. z. B. auch: MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. II₁, Seite 740, Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1926.

der obigen Frequenz in den früheren Versuchen ca. 1 cm. Also wäre n in diesem Fall etwa 100, womit die Berechtigung der Annahme $q^n \ll 1$ gezeigt ist. Bei grösserer Absorption wird zwar n kleiner, aber ebenfalls q , so dass die Behauptung sicher für einen grösseren Frequenzbereich erfüllt ist.

Aus Formel (3) ersieht man, dass I_p Maxima hat, wenn

$$\sin^2 \frac{\pi \cdot \varphi}{\lambda} = 0.$$

Für die Stelle, für die die Intensität eines Maximums auf die Hälfte gesunken ist, muss daher gelten:

$$(1 - q)^2 = 4 q \sin^2 \frac{\pi \cdot \varphi}{\lambda}$$

eine quadratische Gleichung, aus der sich ergibt:

$$q_{1,2} = \frac{4 \sin^2 \frac{\pi \cdot \varphi}{\lambda} + 2 \pm \sqrt{\left(4 \sin^2 \frac{\pi \cdot \varphi}{\lambda} + 2\right)^2 - 4}}{2}. \quad (4)$$

Zur Bestimmung von q aus dieser Gleichung ist es noch nötig, den Gangunterschied φ an der Stelle $I = \frac{1}{2} I_{\max}$ zu kennen; dies kann folgendermassen geschehen: Trägt man die Intensitätsverteilung zwischen der 0. und einer 1. Ordnung als Funktion des Beugungswinkels α auf, so erhält man einen Verlauf, wie ihn sche-

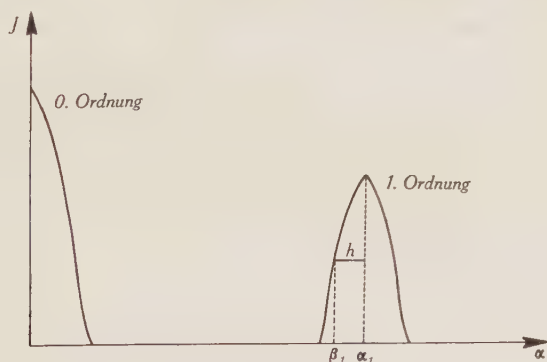


Fig. 4.

matisch (jedoch ohne die Nebenmaxima) Fig. 4 zeigt. Nun weiss man, dass für die Abszisse α_1 der Gangunterschied $\varphi = \lambda$ ist. Ist nun $h = \alpha_1 - \beta_1$ die halbe Halbwertsbreite der 1. Ordnung, so wird die Phasendifferenz für die Abszisse β_1 , d. h. für die Stelle, wo $I = \frac{1}{2} I_{\max}$ ist:

$$\varphi = \lambda \cdot \frac{\alpha_1 - h}{\alpha_1}$$

sein. Setzt man dies in (4) ein, so erhält man:

$$q_{1,2} = \frac{4 \sin^2 \pi \frac{\alpha_1 - h}{\alpha_1} + 2 \pm \sqrt{\left(4 \sin^2 \pi \frac{\alpha_1 - h}{\alpha_1} + 2\right)^2 - 4}}{2}, \quad (5)$$

womit man die gewünschte Beziehung zwischen q und der Halbwertsbreite hat.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der obigen Gleichung zu Absorptionsbestimmungen wurde ein Versuch in reinem CO_2 gemacht, in dem die Beugungsbilder am intensivsten sind. Verwendet wurde als Schallfrequenz $\nu = 2853$ kHz und ein Druck von 2 Atm.

Es wurde das Beugungsbild auf einer photographischen Platte aufgenommen, nachdem in den Strahlengang zwei Polaroidfilter, eines vor das andere hinter den Gasbehälter G (siehe Fig. 1), gebracht worden waren. Auf der Platte wurden dicht nebeneinander zwei Aufnahmen gemacht, einmal bei parallelen Schwingungsrichtungen der Filter und dann, wenn diese einen Winkel von 45° miteinander bildeten. Im zweiten Falle wird die auf die photographische Platte auffallende Lichtintensität an jeder Stelle auf die Hälfte heruntergesetzt. Diese photographischen Aufnahmen wurden mit einem Mikrophotometer von KIPP und ZONEN (Delft) ausphotometriert. Die maximale Höhe der 1. Ordnung bei der zweiten Aufnahme ergibt diejenige Ordinate der 1. Ordnung bei der ersten Aufnahme, die zu der gesuchten Abszisse β_1 gehört. An Stelle der Beugungswinkel als Abszissen können natürlich die Abszissen in Millimeter auf dem Photogramm genommen werden, da es sich nur um kleine Winkel handelt.

Auf diese Weise wurde z. B. auf einem Photogramm gemessen:

$$h = (2,5 \pm 0,3) \text{ mm und } \alpha_1 = (171 \pm 0,3) \text{ mm.}$$

Daraus würde sich nach (5) ergeben:

$$q_1 = 0,91.$$

Der Wert q_2 entspricht dem umgekehrten Verhältnis der beiden Schallamplituden. Aus Gleichung (2) mit

$$A = \frac{28826}{2853000} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

(28826 cm/sec = Schallgeschwindigkeit in CO_2 bei 2 Atm und 20° C) folgt:

$$\varepsilon = 18,4$$

als Absorptionskoeffizient pro cm für die Schallintensität.

Die Genauigkeit unseres Resultates ist sicher nicht sehr gross und schwer richtig abzuschätzen, da neben den erwähnten Vernachlässigungen auch eventuell eine Lichtdiffusion innerhalb der photographischen Schicht eintreten und das Ergebnis fälschen kann. Der grosse Fehler in der Bestimmung von h rührt daher, dass durch die zwischengeschalteten beiden Polaroidfilter die an sich schon nicht sehr grosse Intensität der Beugungsbilder noch weiter herabgesetzt wurde und sich deswegen im Photogramm bereits das Korn der photographischen Platte störend bemerkbar machte.

Multiplizieren wir ε mit dem Quadrat der Schallwellenlänge $\lambda^2 = 1,0201 \cdot 10^{-4}$, so erhalten wir:

$$\varepsilon \cdot \lambda^2 = 18,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Auf den Druck von 1 Atm umgerechnet, ergibt sich:

$$\varepsilon \cdot \lambda^2 = 37,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Dieses Produkt $\varepsilon \cdot \lambda^2$ sollte nach der klassischen STOKES-KIRCHHOFF'schen Absorptionsformel

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2}{\rho \cdot V \cdot \lambda^2} \left(\frac{4}{3} \eta + \frac{\kappa - 1}{\kappa} \cdot \frac{K}{C_p} \right),$$

wobei V die Schallgeschwindigkeit, λ die Schallwellenlänge, ρ die Dichte, η den Reibungskoeffizienten, K den Wärmeleitungskoeffizienten und κ das Verhältnis der spez. Wärmen $\frac{C_p}{C_v}$ bedeutet, konstant sein, unabhängig von der Frequenz, und für CO_2 den Wert

$$\varepsilon \cdot \lambda^2 = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

haben (bei einem Druck von 1 Atm und Zimmertemperatur).

Gemessen wurde, unter diesen Bedingungen von 1 Atm und Zimmertemperatur, von PIELEMEIER¹⁾ bei 1408 kHz $\varepsilon \cdot \lambda^2 = 14 \cdot 10^{-4}$, während innerhalb des Dispersionsgebietes (15—1000 kHz), wo die molekulare Absorption die klassische weit überwiegt, von GROSSMANN²⁾ z. B. bei 99,5 kHz $\varepsilon \cdot \lambda^2 = 720 \cdot 10^{-4}$, von ABELLO³⁾ bei 612 kHz $\varepsilon \cdot \lambda^2 = 62 \cdot 10^{-4}$ gefunden wurde.

Da unsere Messung oberhalb des Dispersionsgebietes ausgeführt wurde, sollte man erwarten, dass deren Ergebnis ungefähr mit demjenigen von PIELEMEIER übereinstimmt. Wie ersichtlich,

1) W. H. PIELEMEIER, Phys. Rev. **41**, 833, 1932.

2) E. GROSSMANN, Physik. Z. **33**, 202, 1932.

3) T. B. ABELLO, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 699, 1927.

ist dies nur grössenordnungsmässig der Fall. Da jedoch PIELEMEIER selbst seinen Wert als „weniger zuverlässig“ bezeichnet und die Genauigkeit unserer Messung noch ziemlich gering sein dürfte, so kann die Übereinstimmung als für einen ersten Versuch befriedigend angesehen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Anwendbarkeit der Methode der Lichtbeugung an Ultraschallwellen zu Schallgeschwindigkeitsmessungen in Gasen im Frequenzbereich 951—4755 kHz geprüft.

2. Eine Methode wird angegeben, die es gestattet, relative Schallgeschwindigkeitsmessungen bei 2 verschiedenen Frequenzen gleichzeitig auszuführen.

3. Weiter wird eine Methode aufgezeigt, um aus einer Messung der Halbwertsbreite der Beugungsmaxima die Grösse der Schallabsorption bestimmen zu können.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Zu meinem grossen Schmerz ist es mir nicht mehr möglich, dem verstorbenen Herrn Prof. Dr. RICHARD BÄR, der die Arbeit anregte und unter dessen Leitung sie grossenteils durchgeführt wurde, für die vielen Anregungen und Förderungen, die ich ihm schulde, zu danken.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. EDGAR MEYER danke ich herzlich für die Förderung und das grosse Interesse, das er der Arbeit stets entgegenbrachte.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

La charge gravifique et le spin de l'électron classique

par E. C. G. Stueckelberg.

(7. XI. 1944.)

§ 1. Introduction.

Nous avons établi, en I et II, une théorie de l'électron en nous basant sur une *électrodynamique linéaire*. Dans le présent article, nous envisageons le problème plus général, où les équations du champ peuvent être *non-linéaires*. Il nous sera alors possible de faire intervenir la théorie de gravitation d'EINSTEIN qui, elle aussi, amène à des *équations gravifiques non-linéaires*.

Les deux résultats sont les suivants:

1⁰ La *charge gravifique* de tout système est la même que sa *masse inerte*. Ce théorème fondamental, à ma connaissance, n'a jamais été démontré. Tout récemment, SCHROEDINGER (1944) a établi cette équivalence pour un arrangement spécial des tensions intérieures dans un électron soumis à l'électrodynamique de BORN-INFELD (1934).

2⁰ L'équation fonctionnelle pour la ligne d'univers de l'électron $x = z(\lambda)$ permet, pour certaines théories non linéaires, de forme extrêmement singulière, des solutions périodiques en l'absence d'un champ incident. La théorie la plus simple donne pour la ligne d'univers:

$$x = y(\lambda) = q + p m^{-1} \lambda + \Re e (-i \omega_0)^{-1} a^{(s)} \exp(-i \omega_0 \lambda) \quad (1,1)$$

avec

$$\begin{aligned} \sqrt{2\hbar} a^{\alpha(s)} &= p^{\alpha(s)} - i q^{\alpha(s)}; \quad (p^{(s)}, p^{(s)}) = (q^{(s)}, q^{(s)}) = \hbar (a^{(s)*}, a^{(s)}) \\ (p, a^{(s)}) &= (p^{(s)}, q^{(s)}) = 0; \quad (p, p) = -m^2 \\ (\dot{y}, \dot{y}) &= (a^{(s)*}, a^{(s)}) - 1 \equiv (\gamma, \gamma) \end{aligned} \quad (1,1a)^*$$

Dans le système de repos ($\vec{p}=0, p^4=m$), l'électron décrit un cercle de rayon $\lambda_c = \omega_0^{-1} (a^{(s)*}, a^{(s)})$ avec la vitesse $c_c = (a^{(s)*}, a^{(s)})^{\frac{1}{2}}$, autour de la droite d'univers

$$x = Y(\lambda) = q + p m^{-1} \lambda \quad (1,2)$$

Nous sommes ainsi amenés à voir dans le spin des particules élémentaires une propriété essentiellement classique.

*) \hbar et m sont, pour l'instant, des constantes quelconques.

On peut se demander comment il est possible qu'une théorie classique permette un mouvement accéléré d'une charge, sans rayonnement. La réponse est la suivante: Cela provient de ce que la charge libre, due à la polarisation du vide (électrique, gravifique et champs de soustraction en I et II), reste immobile. Cette polarisation résulte du fait que les équations du champ sont non-linéaires. Les effets de dispersion et de polarisation se sont combinés pour entourer le point chargé $e^{(s)}$ d'une couche sphérique de charge négative e' ($\lim e' = -e^{(s)}$) et pour distribuer la charge opposée $e'' = -e'$ ($\lim e'' = e^{(s)}$) uniformément sur un tube annulaire de rayon λ_e .

Dans l'intérieur de ce tube, la singularité (chargée maintenant avec la charge libre $\lim (e^{(s)} + e') = 0$) tourne avec la vitesse c_0 sans rayonner. La charge e'' ne reste pas au repos, elle tourne sur le tube. Ainsi, elle produit un courant stationnaire ($= e'' \omega''$) en plus de la charge statique $e'' = e^{(s)}$. Tandis que e'' doit être rigoureusement égal à $e^{(s)}$ pour que le rayonnement disparaisse, ω'' ne doit pas nécessairement coïncider avec ω_0 . La conséquence de cette rotation est un moment magnétique arbitraire, lié à la particule, comme c'est le cas en théorie des quanta (PAULI (1933), p. 233).

Aux §§ 9 et 10, nous avons réussi à développer un formalisme canonique pour traiter le mouvement de notre électron ponctuel. Les équations du mouvement de NEWTON ($m \dot{z} = \pi$; $\dot{\pi} = f^{(\text{inc})}$) étant remplacées par des équations fonctionnelles $-f^{(\text{self})}[z(\lambda)] = f^{(\text{def})}$, le formalisme des transformations canoniques infinitésimales

$$F(t+dt) = F(t) + \{H(t), F(t)\} dt = F(t) + \dot{F}(t) dt \quad (1,3)$$

et son intégration sur un intervalle temporel $2T$

$$F(+T) = \left(\frac{1}{0!} F + \frac{2T}{1!} \{H, F\} + \frac{(2T)^2}{2!} \left\{ H, \{H, F\} \right\} + \dots \right) (-T) \quad (1,4)$$

n'est plus possible. Par contre, une transformation canonique finie

$$F(+T) = \left(\frac{1}{0!} F + \frac{h}{1!} \{\alpha, F\} + \frac{h^2}{2!} \left\{ \alpha, \{\alpha, F\} \right\} + \dots \right) (-T) \quad (1,5)$$

peut être employée, dont le résultat est, dans la limite $T \rightarrow \infty$, équivalent à la solution asymptotique de l'équation fonctionnelle.

Dans une communication suivante*), nous démontrons que ce formalisme peut être traduit intégralement en théorie des quanta. La matrice S , introduite par HEISENBERG (1944) et par l'auteur (1944), est reliée au α de (1,5) par $S = e^{-i\alpha}$.

*) (1945) mécanique fonctionnelle et asymptotique (ref: IV).

En analogie parfaite avec l'Hamiltonienne H en (1,3), nous démontrons en IV, que l'opérateur α en (1,5) déterminera les collisions entre particules (spectre continu de α) et les états stationnaires des systèmes composés de particules élémentaires (spectre discret de α).

§ 2. Les équations du champ.

Par le mot « champ », nous comprenons l'ensemble de tous les champs existants (électrodynamique, gravitation*), champ de matière pondérable (= champ de DIRAC, de PROCA, etc.). Nous distinguons entre *potentiel* u , *intensité* U , (densité de) *courant* v et (densité d') *induction* V . Leurs composantes sont dénombrées par u_a , U_A , ΔV^A et Δv^a (dans l'électrodynamique, elles sont φ_α , $B_{\alpha\beta}$, $1 H^{\alpha\beta}$ et $1 J^\alpha$).

Nous introduisons deux métriques, $g^{\alpha\beta}$ et $\dot{g}^{\alpha\beta}$; elles sont reliées par :

$$g^{\alpha\beta} = \dot{g}^{\alpha\beta} + u^{\alpha\beta} \quad (2,1)$$

Pour faciliter l'écriture, nous remplacerons les indices $\alpha\beta$ par un seul indice a écrit en bas. Ces u_a seront appelées les composantes du *potentiel gravifique*. g est appelé „champ g “. \dot{g} est solution de l'équation homogène (2,3b) :

$$W_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}^{(-1)} (g^{\mu\nu} R_{\mu\nu} - 2 \kappa_{(g)}) \quad (2,3a)$$

$$\dot{W}_{\alpha\beta} = 0 \quad (2,3b)$$

$R_{\alpha\beta} = R_{\alpha\gamma\beta}{}^\gamma$ est le tenseur de RIEMANN-CHRISTOFFEL. \dot{W} , \dot{R} , etc. sont des expressions formées en termes de \dot{g} et de ses dérivées $\partial_\alpha \dot{g}$, etc. Nous relierons $\partial \dot{g}$ aux $\dot{G}_A - \dot{G}_{\alpha\beta}{}^\gamma$ (coefficients affines) par

$$G_{\alpha\beta}{}^\gamma = \frac{1}{2} g^{\gamma\gamma'} (\partial_\alpha g_{\beta\gamma'} + \partial_\beta g_{\gamma'\alpha} - \partial_{\gamma'} g_{\alpha\beta}) \quad (2,4)$$

On peut introduire un tenseur $\gamma^e{}_a{}^a$ (= quatre matrices rectangulaires A , a) et son inverse $\gamma^{(-1)}{}_a{}^A$ pour donner à (2,4) une forme plus maniable :

$$\gamma^e{}_a{}^a \partial_e g_a - G_A \equiv (\gamma, \partial g)_A - G_A = 0 \quad (2,5)$$

Son inverse est :

$$\partial_e g_a - \gamma^{(-1)}{}_a{}^A G_A = 0 \quad (2,6)$$

avec

$$\gamma^{(-1)}{}_e{}_a{}^A = \gamma^{(-1)}{}_e{}^{(\alpha\beta)}{}_{(\alpha'\beta')}{}^{\gamma'} = \delta_e^{\alpha'} (g^{\alpha\beta'} \delta_{\gamma'}^\beta + g^{\beta\beta'} \delta_{\gamma'}^\alpha) \quad (2,6a)$$

Conformément aux deux métriques, nous devons distinguer entre

*) Dans les éq. (2,14) et (2,20) la gravitation n'est pas comprise. Le terme *champ matériel* comprend alors *tout champ* à l'exception du *champ gravifique* $u_{\alpha\beta}$ ou $g_{\alpha\beta}$.

deux dérivées tensorielles d'un tenseur u_a quelconque et de son contragrédient v^a . La dérivée covariante est définie en métrique g par

$$\begin{aligned} u_{e|a} &= \partial_e u_a - \Gamma_{ea}^{a'} u_{a'} \\ v_{e|}{}^a &= \partial_e v^a + v^{a'} \Gamma_{ea'}^a \end{aligned} \quad (2,7)$$

La dérivée métrique (\dot{g}) est donnée par

$$u_{e; a} = \partial_e u_a - \dot{\Gamma}_{ea}^{a'} u_{a'} \quad (2,08)$$

Les Γ resp. $\dot{\Gamma}$ sont reliés à leur tour aux G (exp. \dot{G}) par

$$\Gamma_{ea}^b = G_{e\mu}{}^\nu \sigma_\nu^\mu \sigma_{\nu a}^b \quad (2,9)$$

Les matrices quadratiques $\sigma_\mu{}^\nu$ resp. $\dot{\sigma}_\mu{}^\nu$ sont définies par la transformation infinitésimale

$$\begin{aligned} \bar{v}^a(x) &= v^a(x) + v^{a'} \sigma_{\nu a'}^{\mu a} \delta \psi_\mu{}^\nu \\ \bar{u}_a(x) &= u_a(x) - \delta \psi_\mu{}^\nu \sigma_{\nu a}^{\mu a'} u_{a'} \end{aligned} \quad (2,10)$$

correspondant à la substitution linéaire et infinitésimale

$$\bar{x}^\alpha = x^\alpha + \delta x^\alpha = x^\alpha + \delta \tau^\alpha + x^{\alpha'} \delta \psi_{\alpha'}{}^\alpha \quad (2,11)$$

Conformément à nos deux métriques, nous avons aussi deux formes pour les équations du champ.

En métrique g , ils dérivent du principe de variation

$$\delta J = 0; \quad J = J^{(g)} + J^{(m)}; \quad J^{(\cdot)} = \int (dx)^4 \Delta L^{(\cdot)}; \quad \Delta = || -g^{\mu\nu} ||^{-\frac{1}{2}} \quad (2,12)$$

$\Delta L^{(m)}$ dépend des U_A et des u_a du champ matériel et des g_a . $\Delta L^{(g)}$ ne dépend que des g_a et G_A du champ g . La seule forme qui rend $J^{(g)}$ invariant est ($\kappa_{(g)}^{-1} \sim$ rayon de courbure de l'univers):

$$L^{(g)} = g^{\mu\nu} (G_{\mu\sigma}{}^\tau G_{\nu\tau}{}^\sigma - G_{\mu\nu}{}^e G_{e\tau}{}^\tau) + \kappa_{(g)}^2 \quad (2,13)$$

Les intensités du champ matériel sont reliées au potentiel par un tenseur $\gamma^e{}_A{}^a$ (différent de (2,5)):

$$\gamma_{eA}^e u_{e|a} - U_A = 0 \quad (2,14)$$

(Pour le champ électromagnétique ($u = \varphi$, $U = B$): $\gamma^e{}_A{}^{a'} = \gamma^e_{(\alpha\beta)}{}^{\alpha'} = \delta_\alpha^e \delta_\beta^{\alpha'} - \delta_\beta^{\alpha'} \delta_\alpha^e$. Pour le champ de DIRAC: les $\gamma^e{}_A{}^{a'}$ sont quadratiques ($\gamma^e \gamma^\lambda + \gamma^\lambda \gamma^e$) $_{a'} = 2g^{\lambda e} \delta_{a'}^a$). Nous définissons par

$$\Delta \Theta^a = \Delta \Theta_{\mu\nu} = \frac{\partial \Delta L^{(m)}}{\partial g_a} - \partial_2 \frac{\partial \Delta L^{(m)}}{\partial (\partial_e g_a)} \quad (2,15)$$

(En (2,15) la dérivée est à prendre aussi par rapport aux g_a et aux $\partial_e g_a$ contenus en γ et Γ de (2,14) et (2,7)) la densité de courant g vraie de la matière. En plus,

$$\Delta F^A = \frac{\partial \Delta L^{(g)}}{\partial g_A}; \quad \Delta f^a = \frac{\partial \Delta L^{(g)}}{\partial g_a} \quad (2,16)$$

sont respectivement l'*induction* et le *courant* g (vrai) du *champ* g . On obtient, par (2,12), l'équation de gravitation dans la forme

$$\partial_e(\Delta F \gamma^e)^a = \Delta(f^a + \Theta^a) \quad (2,17)$$

avec les γ^e de (2,5) et de (2,6a). Dans sa forme habituelle, en termes de (2,3a), elle est :

$$W_{\alpha\beta} = -\Theta_{\alpha\beta} \quad (2,18)$$

En termes de l'*induction* V^A et de la *densité du courant* v^a

$$\Delta V^A = \frac{\partial \Delta L^{(m)}}{\partial U_A} ; \quad \Delta v^a = \frac{\partial \Delta L^{(m)}}{\partial u_a} \quad (2,19)$$

les équations du *champ matériel* u sont

$$(V_e \gamma^e)^a - v^a = 0 \quad (2,20)$$

ou

$$\partial_e(\Delta V \gamma^e)^a = \Delta v^a$$

Nous allons maintenant établir les équations *en métrique* \mathring{g} . Nous définissons d'abord par

$$G_A = \mathring{G}_A + U_A \quad (2,21)$$

les composantes d'un tenseur $U_{\alpha\beta\gamma}$. Il représente l'*intensité gravifique*. (2,6), (2,6a) et (2,1) montrent qu'entre U_A et u_a , il y a une relation covariante. Son inverse est

$$(\mathring{\gamma}^e u_e)_A - U_A = \Omega_A \quad (2,22)$$

avec $\Omega_A = (2,24)$. De la Langrangienne $\Delta L^{(g)}$, nous formons un

$$\mathring{\Delta} L^{(g)}(U, u) = \Delta L^{(g)} - \mathring{\Delta} \mathring{L}^{(g)}$$

fonction du *potentiel* u et de l'*intensité* U *gravifique*. Ensuite, les équations qui dérivent d'un principe semblable à (2,12) avec

$$J = \int (dx)^4 \mathring{\Delta} L ; \quad \mathring{\Delta} L = \mathring{\Delta} L^{(g)} + \Delta L^{(m)} \quad (2,23)$$

sont équivalentes à celles de la métrique g , si l'on varie les u_a (y compris maintenant les composantes $u^{\alpha\beta}$) et les U_A (y compris les $U_{\alpha\beta\gamma}$) reliés entre eux par (2,22) avec

$$\Omega_A(u, U) = (\gamma^e \Gamma_e u - \mathring{\gamma}^e \mathring{\Gamma}_e u)_A \quad (2,24)$$

en gardant \mathring{g} constant. Ω_A est différent de zéro pour des champs u_a si g et Γ figurent en $(\gamma^e u_e)_A$. ($\Omega_A = 0$ pour le champ électro-

magnétique). Les équation du champ sont: (2,20) pour le champ matériel et une équation de la forme (2,20), avec $V_{e;A}$ à la place de $V_{e|A}$ et $\dot{v}^a = \partial L / \partial u^a$, pour toutes les composantes matérielles et gravifiques. Nous préférons séparer L en (2,23) en termes bilinéaires $L^{(0)}$ et en termes de plus haut ordre $L^{(\text{int})}$

$$L = L^{(0)} + L^{(\text{int})}; \quad L^{(0)} = \frac{1}{2} (U^A \dot{\xi}^{AB} U^B + \kappa^2 u_a \dot{\xi}^{ab} u_b) \quad (2,25)$$

définissant U_A par (2,22) avec $\Omega_A = 0$.

$\dot{\xi}$ est un tenseur symétrique, fonction de \dot{g} . κ^{-1} est une longueur. Pour le champ électromagnétique et le champ gravifique, on peut poser $\kappa^2 \rightarrow 0$ pour tout problème dans lequel la courbure de l'univers n'intervient pas. On peut donner à (2,20) une forme analogue à (2,22)

$$(U_e; \dot{\xi} \dot{\gamma}^e)^a - \kappa^2 (u \dot{\xi})^a = \varrho^a \quad (2,26)$$

ϱ^a est la densité du courant libre

$$\varrho^a(u, U) = \frac{\partial L^{(\text{int})}}{\partial u_a} - \partial_e \frac{\partial L^{(\text{int})}}{\partial (\partial_e u_a)} \quad (2,26a)$$

L'avantage de la métrique \dot{g} est d'avoir ramené les équations de la gravitation et de la matière à la même forme tensorielle (2,22) et (2,26): Au premier membre figurent des expressions linéaires en u et U . Le second membre contient, sous forme de « densités de courant libre ϱ » et de « densités de moment libre Ω », l'influence exercée par la non-linéarité.

Remarquons que la partie gravifique de $\partial_e (U \dot{\xi} \dot{\gamma}^e)_{\alpha\beta}$ en (2,26) vaut (par comparaison avec (2,3a) et (2,18)) pour $I^{\dot{\gamma}}$ et $\kappa_{(g)} \sim 0$

$$\begin{aligned} \partial_e (U \dot{\xi} \dot{\gamma}^e) &= 2(\partial_\alpha \partial_\beta u_\lambda^\lambda + \square u_{\alpha\beta} - \partial_\beta \partial_\lambda u_\alpha^\lambda - \partial_\alpha \partial_\lambda u_\beta^\lambda \\ &\quad - \dot{g}_{\alpha\beta} (\square u_\lambda^\lambda - \partial_\mu \partial_\nu u^{\mu\nu})) \end{aligned} \quad (2,27)$$

où nous avons posé $u_\alpha^\lambda = \dot{g}^{(-1)}_{\alpha\beta} u^{\lambda\beta}$, $\square = \dot{g}^{\mu\nu} \partial_\mu \partial_\nu$, etc. La divergence

$$\partial_e \partial_\alpha (U \dot{\xi} \dot{\gamma}^e)^{\alpha\beta} = 0 \quad (2,28)$$

disparaît identiquement en vertu de la symétrie de (2,27) pour $\kappa_{(g)} = 0$.

§ 3. Les lois de conservation du courant gravifique.

Nous distinguons entre des lois de type

$$\partial_e (\dot{A} \dot{g}^e{}^\alpha \varrho_{\alpha\beta}) = 0 \quad (3,1)$$

contenant la divergence ordinaire et que nous appellerons équation

tions de continuité, et des lois, auxquelles nous donnerons le nom d'équations de continuité covariantes, contenant la divergence covariante

$$(g^{e\alpha}\Theta_{\alpha\beta})_{|e}| = 0 \quad (3,2)$$

Le premier membre de (2,18) satisfait, en vertu de (2,3a), à l'identité (3,2). L'équation de continuité covariante (3,2) doit donc être une conséquence des seules équations du champ matériel, indépendamment de la loi suivant laquelle g varie. En termes de la divergence ordinaire (3,2) s'écrit :

$$\partial_e(\Delta g^{e\alpha}\Theta_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2}\Delta\Theta_{\mu\nu}\partial_\beta g^{\mu\nu} = 0 \quad (3,3)$$

(3,1) est une conséquence de la symétrie de la partie gravifique de (2,26) (voir (2,28)) pour autant qu'on se limite à des régions petites par rapport à l'univers et qu'on y choisit un système $\tilde{g} = \text{const.}$ On établit facilement la relation

$$\dot{\Delta}\varrho_{\alpha\beta} = \Delta\Theta_{\alpha\beta} + \dot{\Delta}\left(-\frac{\partial L^{(g)(\text{int})}}{\partial u^{\alpha\beta}} - \partial_e\frac{\partial L^{(g)(\text{int})}}{\partial(\partial_e u^{\alpha\beta})}\right) = \Delta\Theta_{\alpha\beta} + \dot{\Delta}\varrho_{\alpha\beta}^{(g)} \quad (3,4)$$

entre charge libre et charge vraie. En $L'^{(g)} = L^{(g)(0)} + L^{(g)(\text{int})}$, $L^{(g)(\text{int})}$ est la partie non-bilinéaire de la Lagrangienne $L'^{(g)}$. (3,1) peut ainsi être écrit sous la forme

$$\partial_e(\Delta g^{e\alpha}\Theta_{\alpha\beta}) + \partial_e(-\Delta u^{e\alpha}\Theta_{\alpha\beta} + \dot{\Delta}\varrho_{\alpha\beta}^{(g)}) = 0 \quad (3,5)$$

avec le même premier terme que (3,2). (3,5) est une conséquence de l'équation du champ pour matière et gravitation.

Enfin, une dernière identité $(\tilde{g}^{e\alpha}\dot{\Delta}\Theta_{\alpha\beta})_{|e}| = 0$ de la forme (3,2) est valable si $\dot{\Delta}\Theta$ est la « vraie charge gravifique » définie par une équation (2,15) avec le $\dot{\Delta}L$ (de (2,23)) et le \tilde{g} à la place du $\Delta L^{(m)}$ et du g . Pour un \tilde{g} euclidien, la transcription en (3,3) s'exprime par

$$\partial_e(\Delta g^{e\alpha}\Theta_{\alpha\beta}) + \partial_e(-\Delta u^{e\alpha}\Theta_{\alpha\beta} + \dot{g}^{e\alpha}\dot{\Delta}\Theta'_{\alpha\beta}) = 0 \quad (3,6)$$

parce que les dérivées de $\Delta L^{(m)}$ par rapport à $g^{\alpha\beta}$ sont les mêmes que celles de $\dot{\Delta}(L^{(m)(0)} + L^{(m)(\text{int})})$ par rapport à $u^{\alpha\beta}$. $\dot{\Delta}\Theta'^{(g)}$ est obtenu de $\dot{\Delta}L'^{(g)}$. (3,6) a les mêmes deux premiers termes que (3,5).

Toute équation de continuité dans un espace à n dimensions x^1, x^2, \dots, x^n implique la conservation de l'intégrale sur le sous-espace V à $n-1$ dimensions

$$e_{\beta}^{(n)}(x^n) = \int_V (dx)^{n-1} \dot{\Delta} \tilde{g}^{n\alpha} \varrho_{\alpha\beta}(x^1, \dots, x^n) \quad (3,7)$$

pendant l'intervalle $2T$

$$e_{\beta}^{(n)}(x^n + T) = e_{\beta}^{(n)}(x^n - T) \quad (3,8)$$

si l'intégrand s'annule sur la surface latérale du cylindre n -dimensionnel. Pour $x^n = t$, nous appelons les quatre grandeurs (3,7) $e^{(4)}_{\beta}$ les composantes du quadrivecteur de la charge gravifique (libre) contenue dans V .

§ 4. Les lois de conservation pour le courant énergétique.

Dans le principe (2,12), nous ne varions d'abord que la partie matérielle. La densité du courant énergétique défini par

$$\Delta T^{\alpha(m)}_{\beta} = \Delta V^{\alpha} \partial_{\beta} u - \delta^{\alpha}_{\beta} \Delta L^{(m)} + \frac{\partial (\Delta L^{(m)})}{\partial (\partial_{\alpha} g_{\alpha})} \partial_{\beta} g^{\alpha}; \quad V^{\alpha} = V \gamma^{\alpha} \quad (4,1)$$

satisfait, en vertu des équations du champ matériel, à

$$\partial_e (\Delta T^{e(m)}_{\beta}) + \Delta \Theta_{\mu\nu} \partial_{\beta} g^{\mu\nu} = 0 \quad (4,2)$$

La variation des deux intégrales

$$P^{(m)}_{\beta}(t) = \int (dx)^3 \Delta T^{(m)}_{\beta}(\tilde{x}, t) \quad (4,3a)$$

$$P^{(m)}_{\beta(g)}(t) = 2 e^{(4)(m)}_{\beta}(t) = \int (dx)^3 \Delta g^{4\alpha} \Theta_{\alpha\beta}(\tilde{x}, t) \quad (4,3)$$

au cours de la période $2T$ envisagée en (3,8) et due à l'évolution arbitraire de g , doit être identique en vertu de (3,3) et (4,2). Nous les appelons le *quadrivecteur de la quantité de mouvement-énergie* $P^{(m)}_{\beta}$ et de (deux fois) la vraie charge gravifique $P^{(m)}_{\beta(g)} = 2e^{(4)(m)}_{\beta}$ portée par la matière contenue en V . Leur différence ne peut être qu'un vecteur constant. Or, un tel vecteur constant (qui doit être indépendant de g) ne peut être que zéro dans une théorie covariante. Donc, on a une première identité

$$P^{(m)}_{\alpha} = P^{(m)}_{\alpha(g)} = 2 e^{(4)(m)}_{\alpha} \quad (4,4)$$

Si l'on varie u et g en (2,12), la densité énergétique totale $\Delta T^{\alpha}_{\beta}$

$$\Delta T^{\alpha}_{\beta} = \Delta (T^{\alpha(m)}_{\beta} + T^{\alpha(g)}_{\beta}); \quad \Delta T^{\alpha}_{\beta} = \Delta F^{\alpha} \partial_{\beta} g - \delta^{\alpha}_{\beta} \Delta L^{(g)} \quad (4,5)$$

satisfait à l'équation de continuité

$$\partial_e (\Delta T^e_{\beta}) = 0 \quad (4,6)$$

Les quantités

$$P_{\beta} = P^{(m)}_{\beta} + P^{(g)}_{\beta} \quad (4,7)$$

restent donc constantes si les mêmes conditions sont remplies sur la surface de V que celles que nous demandons pour la conservation du $e^{(4)}_{\beta}$ en (3,8). La comparaison entre (3,5), (3,3) et (4,2) montre la constance de

$$2 e^{(4)}_{\beta} = 2 e^{(4)(m)}_{\beta} + 2 e^{(4)(g)}_{\beta} \equiv P_{\beta(g)} \quad (4,8)$$

et l'identité

$$P_{\beta} = P_{\beta(g)} = 2 e^{(4)}_{\beta} \quad (4,9)$$

entre le quadrivecteur de quantité de mouvement total P_β et (le double du) quadrivecteur de la *charge gravifique libre* $P_{\beta(g)} = 2e^{(4)}_{\beta}$.

En métrique \dot{g} , le *moment de la quantité de mouvement* $M_{\alpha\beta(g)}$ défini par

$$M_{\alpha\beta}(t) = \int (dx)^3 \dot{A} Q^4_{\alpha\beta}(\tilde{x}, t) \quad (4,10)$$

$$\partial_\lambda(\dot{A} Q^\lambda_{\alpha\beta}) = 0 \quad (4,11)$$

est également conservé. Les deux définitions, pour $Q^\lambda_{\alpha\beta(g)}$ et $Q^\lambda_{\alpha\beta} = Q^\lambda_{\alpha\beta(L)} + Q^\lambda_{\alpha\beta(S)}$, sont: les densités du moment

$$\begin{aligned} \text{total: } Q_{\alpha\beta(g)} &= x_\alpha 2 \varrho^\lambda_\beta - x_\beta 2 \varrho^\lambda_\alpha \\ \text{« orbital »: } Q^\lambda_{\alpha\beta(L)} &= x_\alpha T^\lambda_\beta - x_\beta T^\lambda_\alpha \\ \text{et « intérieur »: } Q^\lambda_{\alpha\beta(S)} &= V^\lambda \sigma_{\alpha\beta} u \end{aligned} \quad (4,12)^*$$

§ 5. Le champ gravistatique et la masse gravifique.

Dans ce paragraphe, nous déterminons le champ gravifique d'un *système stationnaire*. Par un tel système, nous comprenons une solution de l'équation du champ, dans laquelle la quantité de mouvement constante P_β est contenue dans un volume V ($V \sim \lambda_0^3$) (système de repos $P_i = 0$, $P_4 \neq 0$). Ceci implique que $U_A(\tilde{x}, t)$ (et u_α si $\kappa \neq 0$) décroît au moins comme r^{-2} pour $r = |\tilde{x} - \tilde{z}| \gg \lambda_0$. \tilde{z} est un point quelconque à l'intérieur de V . Pour $\kappa = 0$, cette condition implique $\partial_t U(\tilde{x}, t) = 0$ pour $r \gg \lambda_0$. Le champ est donc statique.

Discutons le problème en métrique \dot{g} : Toute abréviation, par exemple ϱ^α_β ou ∂^α , signifie dès lors $\dot{g}^{\alpha\alpha'} \varrho_{\alpha'\beta}$ et $\dot{g}^{\alpha\alpha'} \partial_{\alpha'}$, avec un \dot{g} constant ($\dot{g}^{44} = -1$). L'équation (2,26) (avec (2,27)) prend alors la forme ($i, k, l, \dots = 1, 2, 3$):

$$\frac{1}{2} (\partial_i \partial_k (u_l^i - u_{44}) + \partial_l \partial^l u_{ik}) = \varrho_{ik} - \frac{1}{2} \dot{g}_{ik} (\varrho_l^l - \varrho_{44}) \quad (5,1)$$

$$\frac{1}{2} \partial_l \partial^l u_{44} = \varrho_{44} + \frac{1}{2} (\varrho_l^l - \varrho_{44})$$

(5,1) ne résulte de (2,26) que si la condition (compatible avec (2,26)) $\partial_\alpha u^{\alpha\beta} = 0$ (analogue à la condition de LORENTZ $\partial_\alpha \varphi^\alpha = 0$ en électrodynamique) est imposée au potentiel $u^{\alpha\beta}$. Elle ne fait que limiter le *groupe de jauge*, qui, en théorie de gravitation, est donné par l'ensemble de transformations (infinitésimales) des coordonnées (dans la partie finie de l'espace temps):

$$\bar{x}^\alpha = x^\alpha + \delta \chi^\alpha(x); \quad \bar{g}^{\alpha\beta} = g^{\alpha\beta} + \partial^\alpha \delta \chi^\beta + \partial^\beta \delta \chi^\alpha \quad (5,3)$$

*) Voir PAULI (1941).

à des $\delta\chi^\alpha$ soumis à $\square\delta\chi^\alpha + \partial^\alpha(\partial_\beta\delta\chi^\beta) = 0$. Posant encore $\dot{\Delta} = 1$, la continuité de $\varrho_{\alpha\beta}$ montre que

$$\varrho_{i4} = 0 \text{ et } \int_V (dx)^3 \varrho_{ik} = 0 \quad (5,4)$$

La deuxième équation (5,1) admet le potentiel Newtonien

$$u_{44}(\tilde{x}) = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{e_{44}}{r} + \text{termes en } \frac{1}{r^n} \right)$$

avec la charge gravifique (cf. (3.7), (4.5), (4.7) et (4.3a))

$$e_{44} = \int (dx)^3 \varrho_{44} = - \int (dx)^3 \dot{g}^{4a} \varrho_{a4} - \frac{1}{2} \int (dx)^3 \Delta T^4_4 = \frac{1}{2} P^4 \equiv \frac{1}{2} m \quad (5,5)$$

$$e_{i4} = e_{ik} = 0$$

comme seule solution dont le potentiel disparaît pour $r \rightarrow \infty$. La charge gravifique e_{44} dans V est donc proportionnelle (facteur $1/2$)* à l'énergie totale $P^4 = m$ contenue en V . m sera appelé la masse gravifique du système. Dans un système d'axes quelconque, m est défini par

$$(P, P) = P_\alpha P^\alpha = -m^2; \quad m = F^\alpha |F_\alpha|^{-1} \quad (5,6)$$

§ 6. L'équation de mouvement pour les centres d'énergie et de gravité du système et la masse inerte.

Nous discutons d'abord le système stationnaire envisagé au § 5. Nous définirons les centres d'énergie et de gravité par

$$z^i(\lambda) = m^{-1} \int (dx)^3 x^i \Delta T^{44}(\tilde{x}, \lambda)$$

$$Z^i(\lambda) = m^{-1} \int (dx)^3 x^i 2\varrho^{44}(\tilde{x}, \lambda) \quad (6,1)$$

dans le système de repos à l'époque $\lambda = t$. On vérifie facilement les relations (nous écrivons y^i et Y^i pour z^i et Z^i et \dot{F} pour $dF/d\lambda$)

$$\dot{y}^i(\lambda) = m^{-1} \int (dx)^3 \Delta T^{i4} + P^i, \text{ si } T^{\alpha\beta} + T^{\beta\alpha}$$

$$\dot{Y}^i(\lambda) = m^{-1} \int (dx)^3 2\varrho^{i4} = P^i = 0 \quad (6,2)$$

*) En unités conventionnelles, le $\Theta_{\alpha\beta}$ (et donc ϱ_{ik} en (5,1)) contient le facteur $8\pi k^2/c^2$ ($k = \text{const. de gravitation Newtonienne}$). Aussi définit-on l'énergie par $\bar{P}^4 = \int (dx)^3 \varrho^{44}$. Introduisant alors la masse (gravifique) par $\bar{P}^4 = \bar{m}c^2$ et le potentiel Newtonien par $2\Phi = u_{44}$, (5,5) prend la forme conventionnelle

$$\Phi(\tilde{x}) = -k \frac{\bar{m}}{r} + \text{termes en } \frac{1}{r^2} \quad (5,5a)$$

en vertu des théorèmes de continuité. Le centre de gravité reste ainsi en repos en vertu de la symétrie de $\varrho^{\alpha\beta}$. Par contre, le centre d'énergie peut avoir un mouvement intérieur. Pourtant, dans le cas stationnaire, \tilde{y} ne s'éloigne jamais « infiniment loin » de \tilde{Y} . (On remarque l'analogie entre le mouvement (1,1) et (1,2) de la particule avec spin.)

Considérons maintenant un système quasistationnaire, dont les u et U ne disparaissent pas sur la surface de V (à distance $r \gg \lambda_0$). Pour $r \rightarrow \infty$, u est tellement faible qu'à toute décomposition

$$u = u^{(\text{stat})} + u^{(\text{def})} \quad (6,3)$$

correspond une décomposition de V en $V^{(\text{stat})} + V^{(\text{def})}$. La théorie est donc linéaire sur cette surface lointaine. Aussi voulons-nous, dans le cas $\kappa \neq 0$, supposer que (6,3) soit valable déjà dans une région r soumise à

$$\kappa^{-1} \gg r \gg \lambda_0 \quad (6,4)$$

(6,3) est le cas où une onde incidente $u^{(\text{inc})}$ déforme le champ du système stationnaire. (Cette déformation $u^{(\text{def})}$ est égale à $u^{(\text{inc})}$, si la théorie est partout linéaire ou si $u^{(\text{inc})}$ est infiniment faible.) Aussi allons-nous soumettre la longueur d'onde de $u^{(\text{def})}$ à

$$\lambda_{(\text{inc})} \gg \lambda_0 \quad (6,5)$$

sur toute la surface. Dans ce cas, on démontre que la relation (6,2)

$$m \dot{Z}^\alpha(\lambda) = P_{\alpha(g)}^\alpha(\lambda) \quad (6,6)$$

reste valable. Si $T^{4\alpha}$ et $2\varrho^{4\alpha}$ ne disparaissent pas sur la surface de V , les deux définitions (4,3) pour P_α et pour $P_{\alpha(g)}$ peuvent différer. On calcule d'abord la variation de P^α . Dans le système de repos, on trouve, après quelques transformations,

$$\delta P^\alpha = -\delta \lambda \oint_r d\sigma_i T^{i\alpha} = e^{\alpha(\text{stat})} \partial^\alpha u_a^{(\text{def})} \delta \lambda \quad (6,7)$$

avec

$$e^{\alpha(\text{stat})} = \oint_r d\sigma_i V^{\alpha i}(\text{stat}) = \int_V (dx)^3 \varrho^{\alpha(\text{stat})} \quad (6,7a)^*$$

Pour établir (6,7), seule la linéarité pour des champs faibles (6,3) et les conditions (6,4) et (6,5) ont été utilisées. $e^{\alpha(\text{stat})}$ est la *charge libre statique*. Pour le champ gravifique, elle est donnée par (5,5). Dans un système d'axes quelconques, elle vaut ainsi

$$e_{\alpha\beta}^{(\text{stat})} = \frac{1}{2} m \dot{Z}_\alpha \dot{Z}_\beta = \frac{1}{2} P_{\alpha(g)} \dot{Z}_\beta \quad (6,8)$$

*) $V^{\alpha i} = V^A \gamma^i_A{}^\alpha$, $d\sigma_i$ = élément de surface.

Pour trouver la ligne d'univers, il nous faut le $\delta P_{(g)}^x$. On peut démontrer (PAULI (1941), équations (14) et (13c)) que la relation

$$2 \varrho^{\alpha\beta} = T^{\alpha\beta} + \partial_\lambda f^{\alpha\beta\lambda} \quad (6,9)$$

$$2 f^{\alpha\beta\lambda} = -2 f^{\lambda\beta\alpha} = (V^\lambda \overset{\circ}{\sigma}^{\alpha\beta} + V^\beta \overset{\circ}{\sigma}^{\alpha\lambda} - V^\alpha \overset{\circ}{\sigma}^{\lambda\beta}) u$$

existe dans toute région où les équations de champ sont satisfaites. Après des calculs assez longs, se servant de la symétrie $u_\alpha = u_{(\alpha\beta\gamma\dots)} = u_{(\beta\alpha\gamma\dots)}$, $V^A = V^e(\alpha\beta\dots) = -V^\alpha(e\beta\dots)$ et de la définition

$$\overset{\circ}{\sigma}_{\mu a}^{\nu \alpha'} = \sigma_{\mu(\alpha\beta\dots)}^{\nu} \langle \alpha'\beta'\dots \rangle = (\overset{\circ}{g}^{(-1)}_{\mu\alpha} \overset{\circ}{g}^{\nu\alpha'} - \delta_\alpha^\nu \delta_\mu^{\alpha'}) \delta_{\beta\dots}^{\beta'} + \delta_\alpha^{\alpha'}(\dots) + \dots$$

on établit, dans le système en repos,

$$\delta P_{e(g)} = e^{(44\dots)(\text{stat})} n U_{(44\dots)e}^{(\text{def})} \delta \lambda \quad (6,10)$$

$U_A = U_{(\alpha\dots)_e} \equiv U_{ae}$ est l'intensité tensorielle générale introduite au § 3. n est un facteur ($= +1$ resp. -2 pour l'électrodynamique resp. pour la gravitation). (6,10) avec (6,6) se combine en

$$m \ddot{Z}^e = n e^a(\text{stat}) U_a^{(\text{def})e} \quad (6,11)$$

m est le même facteur qu'en (5,5). Il représente ici la *masse inerte*.

Si le champ incident est purement gravifique et s'il est trop faible pour «polariser les masses» ($U^{(\text{def})} \rightarrow U^{(\text{inc})}$) (6,8) montre que (6,11) prend la forme

$$\ddot{Z}^e + G_{\alpha\beta}^{(\text{inc})e} \dot{Z}_\alpha \dot{Z}_\beta = 0 \quad (6,12)$$

(Nous avons posé $G^{(\text{inc})} = \overset{\circ}{G}(=0) + U^{(\text{inc})} + \Omega(=0)$). Le centre de gravité décrit donc une «géodésique de la métrique incidente $g^{(\text{inc})}$ » qui régnerait si le système n'était pas présent. C'est la conséquence de l'équivalence entre masse gravifique ($= 2e_{44}$ dans le système de repos) et masse inerte (P^4 dans le système de repos), qui fut le point de départ de la théorie d'EINSTEIN*).

L'équation de la géodésique (6,12) semble être contraire à l'invariance de jauge (postulat que les observables physiques sont invariantes par rapport à la substitution (5,3). Car, contrairement au cas électromagnétique où $B_{\alpha\beta}$ est invariant par rapport à la substitution $\varphi_\alpha = \varphi_\alpha + \partial_\alpha \chi$, les intensités gravifiques

*) Remarquons que (6,12) est valable pour tout système. Par exemple, la goutte incompressible ($w^\alpha = \text{quadrivitesse}$, $p = \text{pression}$, $w_\beta|^\alpha w^\beta + p^\alpha = 0$, $w^\beta w_\alpha|_\beta = 0$, soumis à $w_\alpha|^\alpha = 0$) n'est qu'un cas particulier d'une théorie d'un champ à 5 composantes intensives (U_A et $u_\alpha = w_\alpha$ et p). Cette théorie est intéressante en ce qu'elle permet des solutions statiques, tandis que toute autre théorie où les γ diffèrent de zéro pour $r \rightarrow \infty$ (ici on a $\gamma = w \rightarrow 0$) n'admet des solutions statiques que si les équations du champ ne sont pas vérifiées en certains points singuliers.

$U_{\alpha\beta}{}^\gamma$ (resp. G) en (6,12) ne le sont pas. Cependant, on peut montrer que le changement intégral de la tangente (nous écrivons l'équation contragrédiente à (6,12)

$$\delta \dot{Z}_\varrho = \int_{-A}^{+A} dZ^\alpha G_{\alpha\varrho}^{(\text{inc})}{}^\sigma \dot{Z}_\sigma(\lambda) \quad (6,13)$$

est invariante.

En effet, supposons qu'il existe un autre chemin $C(\lambda)$ (non géodésique) reliant les points $x^\alpha = Z^\alpha(\pm A)$ qui est situé entièrement dans une région $g^{(\text{inc})}$ euclidienne (région sans champ gravifique). Ce chemin $C(\lambda)$ permet de comparer les deux vecteurs $\dot{Z}^\alpha(\pm A)$. Le théorème de STOKES pour le contour fermé $Z(\lambda) - C(\lambda)$ (Σ = surface entourée par ce contour) montre que

$$\begin{aligned} \delta \dot{Z}_\varrho = & - \oint_{Z-C} dZ^\alpha G_{\alpha\varrho}^{(\text{inc})}{}^\sigma \dot{Z}_\sigma \underline{\omega} - \int_\Sigma d\sigma^{\alpha\beta} (\partial_\alpha G_{\beta\varrho}{}^\sigma - \partial_\beta G_{\alpha\varrho}{}^\sigma)^{(\text{inc})} \dot{Z}_\sigma \\ & \underline{\omega} \dot{Z}_\sigma(A) \int_\Sigma d\sigma^{\alpha\beta} R_{\alpha\beta\varrho}^{(\text{inc})}{}^\sigma \end{aligned} \quad (6,14)$$

est une grandeur invariante par rapport aux transformations de jauge (5,3). En (6,14), les termes prop. à G^2 ont été négligés. Pour les inclure, une prolongation du «champ $\dot{Z}_\varrho(Z)$,» à l'intérieur de la surface Σ (entourée par $Z(\lambda) - C(\lambda)$) doit être faite. Le résultat contiendra des puissances et des dérivées du tenseur de RIEMAN-CHRISTOFFEL $R_{\alpha\beta\varrho}^{(\text{inc})}{}^\sigma$. Les observables physiques (par exemple la déflexion $\delta P^\alpha = m \delta \dot{Z}^\alpha$) sont ainsi indépendantes de la jauge des $g^{(\text{inc})\mu\nu}$ en analogie parfaite avec l'électrodynamique.

§ 7. Les singularités du champ.

Les solutions statiques possèdent des lignes singulières sauf dans le cas où les γ pour une partie du champ (par expl. pour le liquide dans la note p. 32) disparaissent à l'infini. Sur ces lignes, les équations du champ ne sont donc plus valables. (2,20) et (2,26) contiennent alors une inhomogénéité singulière

$$(V_{\varrho|} \gamma^e)^a - v^a = \partial_\varrho (U \dot{\xi} \dot{\gamma}^e)^a - \kappa^2 (u \dot{\xi})^a - \varrho^a = \varrho^{(s)a} \quad (7,1)$$

$$\varrho^{(s)a}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda e^{(s)a} \delta(x - z(\lambda))$$

$\delta(x)$ est défini par la relation invariante:

$$\dot{z}^4(\lambda(t)) \int_{V'} (dx)^3 \varrho^{(s)a}(\tilde{x}, t) w(\tilde{x}) = \begin{cases} 0 & ; \tilde{z} \subset V' \\ e^{(s)a}(\lambda(t)) w(\tilde{z}(\lambda(t))) & ; \tilde{z} \supset V' \end{cases}$$

$\varrho^{(s)a}$ représente la charge vraie située au point $\tilde{z}(\lambda(t))$. Elle est une fonction contragrédiente à u_a de la ligne d'univers, par exemple $= \varepsilon \dot{z}^\alpha(\lambda)$ ou $= \varepsilon_{(g)} \dot{z}_\alpha \dot{z}_\beta$. Jusqu'à présent, les lois de continuité

étaient des conséquences des équations du champ. Mais, maintenant, elles ne le sont plus, car

$$\partial_\alpha T^\alpha_\beta = \varrho^{(s)\alpha} \partial_\beta u_\alpha, \quad \partial_\alpha 2 \varrho^\alpha_\beta = n \varrho^{(s)\alpha} U_{\alpha\beta} \quad (7,2)$$

Pour que l'identité entre P^α et $P^\alpha_{(q)}$ soit établie, il faut que P^α soit formé à partir d'un T^α_β soumis à :

$$\partial_\alpha T^\alpha_\beta = \partial_\alpha 2 \varrho^\alpha_\beta = n \varrho^{(s)\alpha} U_{\alpha\beta} \quad (7,2a)$$

Pour l'obtenir nous ajoutons à T^α_β un terme singulier :

$$T'^\alpha_\beta = T^\alpha_\beta - n \varrho^{(s)\alpha\mu\nu\dots} u_{\beta\mu\nu\dots} \quad (7,2b)$$

(Il faut alors que u_α satisfasse à l'équation de continuité $\partial_\alpha u^\alpha_{\beta\gamma\dots} = 0$.)

Pour une ligne d'univers donnée $x = z(\lambda)$, les solutions de (7,1) sont des fonctionnelles $u(x) = u(x)[z(\lambda)]$ des quatre fonctions $z^\alpha(\lambda)$. La condition de continuité pour $x = z$:

$$\begin{aligned} \dot{z}^4(\lambda(t)) \int (dx)^3 \partial_\alpha T'^\alpha_\beta &= n e^{(s)\alpha}(\lambda(t)) U_{\alpha\beta}(\tilde{z}(\lambda(t)), t)[z(\lambda)] = \\ &= f_\beta(\lambda(t))[z(\lambda)] \end{aligned} \quad (7,3)$$

contient quatre équations fonctionnelles pour les quatre $z^\alpha(\lambda)$. Nous appelons $f_\beta(\lambda)[z(\lambda)]$ la *force totale* agissant à l'instant $\lambda = \lambda(t)$ sur la singularité. Une solution particulière de (7,1) et (7,3) est la droite $\dot{z}^\alpha = \text{const.}$ Alors, le *champ est statique*. Son vecteur P_α doit être parallèle à \dot{z}

$$P_\alpha^{(\text{stat})} = m \dot{z}_\alpha \equiv \pi_\alpha \quad (7,4)$$

m est la *masse inerte et gravifique*, parce que (5,5) et (6,8) sont restés valables. Les *théories linéaires simples* donnent pour le facteur de proportionnalité m une valeur infinie. Mais des *théories linéaires complexes* (faisant intervenir plusieurs champs) (STUECKELBERG (1939), BOPP (1940), LANDÉ et THOMAS (1941)), des *théories linéaires limites* (WENTZEL (1934), DIRAC (1938), et STUECKELBERG (1944)) et des *théories non-linéaires* (BORN et INFELD (1934), SCHROEDINGER (1943)) existent, qui donnent, pour m , une valeur finie. m dépend des constantes qu'on a introduites dans ces théories. Considérons d'autres solutions et cherchons des lignes $z^\alpha(\lambda)$ qui ne s'éloignent pas infiniment loin de deux droites asymptotiques (1,2) pour $\lambda = \pm A \rightarrow \pm \infty$ caractérisées par 8 + 8 n constantes $p^\alpha(\pm A)$, $q^\alpha(\pm A)$, $p_\alpha^{(s)}(\pm A)$, $q_\alpha^{(s)}(\pm A)$. Les solutions de l'équation du champ (7,1) sont, aux époques $t = \pm T = z^4(\pm A)$ au voisinage fini de z^α , le champ stationnaire envisagé au § 5. La décomposition (6,3) est, à ces époques, rigoureusement possible, car le champ d'ondes $u_{(\text{inc})}^{(\text{out})}$ s'est séparé du champ stationnaire. $u_{(\text{inc})}^{(\text{out})}$ est même devenu

infinitement faible sous l'influence de sa dispersion naturelle. Nous écrivons, *toujours à ces deux époques*, avec DIRAC:

$$\lim u(\pm T) \rightarrow u_{\text{inc}}^{(\text{out})} + u_{\text{ret}}^{(\text{av})}[z(\lambda)] \quad (7,5)$$

Les parties $u_{\text{inc}}^{(\text{out})}$ sont, à ces époques, solutions de l'équation homogène. $u_{\text{ret}}^{(\text{av})}$ sont, à ces deux époques, les solutions inhomogènes et stationnaires, provoquées par l'une ou l'autre des branches asymptotiques $z(\lambda \gtrless \pm A)$ de la ligne.

À des époques finies, nous définissons par le symbole $u_{\text{ret}}^{(\text{av})}(x)[z(\lambda)]$ les fonctionnelles particulières, solutions de (7,1) et soumises à l'une ou l'autre des deux conditions aux limites:

$$\lim u_{\text{ret}}^{(\text{av})}(\pm T) \rightarrow u^{(\text{stat})} \quad (7,6)$$

La solution générale $u(x)$, qui satisfait aux conditions aux limites (7,5), définit à chaque instant deux $u^{(\text{def})}$ par:

$$u(x) = u_{\text{inc}}^{(\text{def out})} + u_{\text{ret}}^{(\text{av})} \quad (7,7)$$

Ces équations représentent la généralisation de la décomposition de DIRAC (7,5) pour des théories non-linéaires. Nous rappelons les définitions et relations suivantes pour les potentiels

$$\begin{aligned} 2u^{(\text{sym})} &= u^{(\text{ret})} + u^{(\text{av})} \\ 2u^{(\text{rad})} &= u^{(\text{ret})} - u^{(\text{av})} \end{aligned} \quad (7,8)$$

Pour les grandeurs non-linéaires, par exemple pour les intégrales P_β ou leurs dérivées, la décomposition est de la forme

$$\frac{d}{dt} \left((P^{(\text{sym})} + P^{(\text{rad})} + P_{(\text{pair})}^{(\text{sym, rad})}) \pm P_{(\text{impair})}^{(\text{sym, rad})} + P_{\text{av}}^{(\text{ret, def inc out})} \right) = 0^* \quad (7,9a)$$

Elle correspond, terme par terme, à (7,3) décomposé en

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} P_\beta &= n e^{(s)a}(\lambda) \left(U^{(\text{sym})} \pm U^{(\text{rad})} + U_{\text{out}}^{(\text{def inc})} \right)_{a\beta} \\ &\equiv f_\beta^{(\text{sym})} \pm f_\beta^{(\text{frein})} + f_\beta^{(\text{def})} = f^{(\text{self})}[z(\lambda)] + f^{(\text{def})} = 0 \end{aligned} \quad (7,9)$$

Aux limites asymptotiques, on a

$$\lim u^{(\text{sym})}(\pm T) \rightarrow u^{(\text{stat})} + \frac{1}{2} u^{(\text{rad})} \quad (7,10)$$

$$\lim (P^{(\text{sym})} + P^{(\text{rad})} + P_{(\text{pair})}^{(\text{sym, rad})})_\beta(\pm T) \rightarrow \pi_\beta(\pm T) + \frac{1}{4} P_\beta^{(\text{rad})}(\pm T)$$

(avec $P^{(\text{rad})}(\pm T) = P^{(\text{rad})}(\mp T)$). π_β est la quantité de mouvement

*) Puissances « paires » ou « impaires » en $u^{(\text{rad})}$.

du champ stationnaire entourant $z^\alpha (\neq (7,4))$, pour $\ddot{z}, \ddot{\ddot{z}}, \dots \neq 0$). $P_\beta^{(\text{rad})}$ est celle portée par les ondes émises. L'identité

$$\lim u^{(\text{ret})}_{(\text{av})}(\pm T) \rightarrow u^{(\text{stat})}(\pm T) + u^{(\text{rad})}(\pm T) \quad (7,11)$$

et les équations (7,6) et (7,11) permettent d'établir la relation suivante:

$$\lim (P^{(\text{ret})}_{(\text{av})}(+T) - P^{(\text{ret})}_{(\text{av})}(-T))_\beta = \pi_\beta(+T) - \pi_\beta(-T) \pm P_\beta^{(\text{rad})} \quad (7,12)$$

qu'on compare avec l'intégrale de (7,9a) et de (7,9). Les deux premiers termes de la fonctionnelle f en (7,9) sont indépendants de $u^{(\text{inc})}(x)$. Leurs intégrales

$$\begin{aligned} & - \lim_{-A}^{+A} \int d\lambda f^{(\text{sym})}_\beta(\lambda) = \pi_\beta(+A) - \pi_\beta(-A) = \delta \pi_\beta \\ & - \lim_{-A}^{+A} \int d\lambda f^{(\text{frein})}_\beta(\lambda) = P_\beta^{(\text{rad})} \end{aligned} \quad (7,13)$$

doivent ainsi représenter l'augmentation $\delta \pi_\beta$ de la constante de mouvement portée par le champ stationnaire et celle portée par l'onde émise $P_\beta^{(\text{rad})}$. Les développements suivants avec des coefficients constants $\eta_{ik\dots}$ et $\xi_{ik\dots}$, dépendant du choix de la théorie, expriment que $f^{(\text{sym})}$ et $f^{(\text{rad})}$ sont des fonctionnelles paires et impaires de $z(\lambda)$ et que $f^{(\text{def})}$ peut être développé en termes de $f^{(\text{inc})}$:

$$\begin{aligned} f^{(\text{sym})}_\beta &= -m \left(\ddot{z} - 4\eta_2 \lambda_0^2 (\ddot{\ddot{z}} - 3\dot{z}(\ddot{z}, \ddot{\ddot{z}})) + 16\eta_4 \lambda_0^4 (\ddot{z}^{(6)} - \dots) + \dots \right. \\ &+ \lambda_0^2 (\eta_{02} \ddot{\ddot{z}} - 4\eta_{22} \lambda_0^2 (\ddot{\ddot{\ddot{z}}} - \dots) + \dots) (\ddot{z}, \ddot{z}) \\ &\left. + \lambda_0^4 (\eta_{04} \ddot{\ddot{\ddot{z}}} + \dots) (\ddot{z}, \ddot{z})^2 + \dots \right)_\beta \end{aligned} \quad (7,14)^*$$

$$\begin{aligned} f^{(\text{frein})}_\beta &= m \lambda_0 \left((\ddot{\ddot{z}} - \dot{z}(\ddot{z}, \ddot{\ddot{z}})) - 4\xi_2 \lambda_0^2 (\ddot{\ddot{\ddot{z}}} - \dot{z}(4(\ddot{z}, \ddot{\ddot{\ddot{z}}}) \right. \\ &+ 3(\ddot{\ddot{z}}, \ddot{\ddot{z}})) + \dots \\ &\left. + \lambda_0^2 (\xi_{02} (\ddot{\ddot{\ddot{z}}} - \dots) + \dots) (\ddot{z}, \ddot{z}) + \dots \right)_\beta \end{aligned} \quad (7,15)^{**})$$

$$\begin{aligned} f^{(\text{def inc})} &= e^{a(\text{stat})}(\lambda) n U^{(\text{inc})}_{a\beta}(z(\lambda)) \\ &+ (\text{termes en } \partial_\alpha U^{(\text{inc})}, \partial_\alpha \partial_\gamma U^{(\text{inc})}, \dots \text{ et } (U^{(\text{inc})})^2, (U^{(\text{inc})})^3, \dots \\ &\text{dépendant de } \ddot{z}, \ddot{\ddot{z}}, \dots) \end{aligned} \quad (7,16)$$

Le facteur m de $-\ddot{z}(-\dot{z}, \dot{z})^{-1}$ en (7,14) doit être la même constante qu'en (7,4) parce que les considérations du § 5 restent va-

*) Dans les théories envisagées (électrodynamique, gravitation), la force f satisfait à l'identité $(f, \dot{z}) = 0$. Cette relation détermine les coefficients numériques des \dot{z} en (7,14), (7,15) et (8,8). Les \dot{F} en (7,14) à (7,16) sont les dérivées par rapport au temps propre $(= \dot{F}(-\dot{z}, \dot{z})^{-\frac{1}{2}})$.

**) si $\kappa = 0$.

lables: Comme rien n'a été changé dans les équations du champ à grande distance r , l'équation (6,11) est encore juste dans la limite $\ddot{z} = \ddot{z} = \dots = 0$ (cas quasistatique). Cette même considération limite nous a obligé à poser la *charge totale* $e^{(\text{stat})}$ (et non $e^{(s)u}$) comme facteur de $U^{(\text{inc})}_{\alpha\beta}$ dans le développement (7,16) de $f^{(\text{def})}$ en termes de $U^{(\text{inc})}$. Les généralisations contenues en (7,9), (7,14), (7,15) et (7,16) par rapport à notre théorie linéaire en I et à notre théorie limite en II sont les suivantes:

1° Contrairement à I, les coefficients $\eta_{ik\dots}$ des termes non-linéaires en $\ddot{z}^{(n)}$ sont maintenant indépendants des coefficients des termes linéaires η_i . Nous avons montré en II que les η_i pourraient être choisis arbitrairement ($\eta(2\lambda_0\omega) = 1 + \eta_2(2\omega\lambda_0)^2\eta_2 + \dots =$ fonction du modèle). La liberté additionnelle dont on dispose dans une forme non-linéaire de la théorie du champ $\varphi = u$ (et des champs additionnels $\Phi^{(i)}$ de II) nous permet de prendre aussi pour les $\eta_{ik\dots}$ des constantes arbitraires.

2° La force de freinage $f^{(\text{frein})}$ détermine, en (7,13), la quantité de mouvement rayonnée. Le coefficient de cette force (la longueur λ_0) est ainsi obtenu en calculant l'énergie du *rayonnement dipole* de la charge libre $e^{(\text{stat})}$. Si l'on connaît la charge électrique ε , portée par un corps, on a $e^{(\text{stat})\alpha} = \varepsilon\ddot{z}^\alpha = e^{(s)\alpha}$ et, conformément à (5,5), $e^{(\text{stat})\alpha\beta} = \frac{1}{2}m\ddot{z}^\alpha\ddot{z}^\beta \equiv \varepsilon_{(g)}\ddot{z}^\alpha\ddot{z}^\beta$, la théorie de rayonnement (pour la gravitation cf. PAULI (1921), éq. (450)) détermine $4\pi\lambda_0 - (\frac{2}{3}\varepsilon^2 + \frac{3}{5}\varepsilon_{(g)}^2)m^{-1}$. Dans une théorie non-linéaire, cette charge libre se trouve distribuée sur une étendue finie. Il en résulte un *freinage multipole*, exprimé par les termes $\ddot{z}^{(n)}$, etc., avec des coefficients $\xi_{ik\dots} \neq 0$.

3° Pour l'approximation linéaire, le résultat correspond à l'équation (1,17) et (1,19) de II, avec une fonction de modèle complexe

$$(g(2\lambda_0\omega))^{-1} = \eta(2\lambda_0\omega) + \frac{i}{2}(2\lambda_0\omega)\xi(2\lambda_0\omega) = 1 + \eta_2(2\lambda_0\omega)^2 + \dots + i\lambda_0\omega(1 + \xi_2(2\lambda_0\omega)^2 + \dots) \quad (7,17)$$

à la place du $1 + \eta_2(2\lambda_0\omega)^2 + \dots + i\lambda_0\omega$ en II. Le $g(2\lambda_0\omega)$ en (7,17) est la nouvelle «fonction de prémonition». ($= 2\pi g_0$ en II, équation (1,23)).

§ 8. Discussion des solutions stationnaires.

Les solutions de l'équation fonctionnelle avec $U^{(\text{inc})} = 0$ représentent le mouvement de la singularité dans le cas stationnaire. La droite (1,2) est une solution possible. Considérons d'autres solutions:

1° Si tous les $\xi_{i...}$ sont nuls (théorie du champ linéaire), la droite d'univers est la seule solution car, sinon, pour $t = +T$, la solution devient une hyperbole (accélération continue vers la vitesse de lumière. Cf. DIRAC (1938) et II), ce qui est contradictoire à la décomposition faite.

2° Pour le modèle $\xi_{i...} \neq 0$, par expl. pour

$$4\eta_2\lambda_0^2 = 4\xi_2\lambda_0^2 = -\omega_0^{-2}; \quad \eta_4 = \dots = \xi_4 = \dots = \eta_{ik..} = \xi_{ik..} = 0 \quad (8,1)$$

on a, comme solution générale, la spirale d'univers (1,1). Discutons ce cas intéressant et déterminons le moment magnétique du modèle.

Nous calculons d'abord la moyenne de la force (pour $z = y(1,1)$) sur une période ω_0^{-2}

$$\bar{f}_\beta^{(\text{def inc})} = \varepsilon \bar{\dot{z}^\alpha B_{\alpha\beta}^{(\text{inc})}(z)} (\dot{z}, \dot{z})^{-\frac{1}{2}} - \varepsilon \dot{Y}^\alpha B_{\alpha\beta}^{(\text{inc})}(Y) + \mu_{(0)}^{\gamma\beta} \partial_\gamma B_{\alpha\beta}^{(\text{inc})} + \dots \quad (8,2)$$

et nous trouvons

$$\mu_{(0)}^{\gamma\beta} = \frac{1}{2} \varepsilon \omega_0 \int_{\lambda}^{\lambda + \omega_0^{-1}} (y - Y)^\gamma dy^\beta = \frac{1}{2} \varepsilon \omega_0 (q^{\gamma(s)} p^{\beta(s)} - q^{\beta(s)} q^{\gamma(s)}) \quad (8,3)$$

Mais, en (7,16), nous avons vu que d'autres termes, linéaires en $U^{(\text{inc})}$ mais dépendant des $\langle \eta \rangle$, peuvent s'ajouter à $f^{(\text{inc})}$. Les termes suivants

$$f^{(\text{def})} = f^{(\text{inc})} + \zeta_1 \lambda_0^2 \ddot{z}^\alpha B_{\alpha\beta}^{(\text{inc})} (-\dot{z}, \dot{z})^{-\frac{3}{2}} \\ + \lambda_0^2 (\zeta_2 \dot{z}_\beta (\dot{z}, \dot{z}) + \zeta_3 \ddot{z}_\beta) \dot{z}^\mu \dot{z}^\nu B_{\mu\nu}^{(\text{inc})} (-\dot{z}, \dot{z})^{-\frac{5}{2}} + \dots \quad (8,4)$$

ne dépendent que de \dot{z} et \ddot{z} . ζ_2 et ζ_3 doivent être déterminés en termes de ζ_1 pour avoir $(f^{(\text{inc})}, \dot{z}) = 0$. Alors, (8,4) contribue à un moment magnétique additionnel

$$\mu_{(1)}^{\gamma\beta} = \zeta_1 (\lambda_0 \omega_0)^2 (1 - (a^{(s)*}, a^{(s)})) \mu_{(0)}^{(\gamma\beta)} \quad (8,5)$$

La quantité de mouvement π^α du champ stationnaire ne peut être parallèle qu'au seul vecteur constant \dot{Y}^α . Le moment intérieur (spin) $\sigma^{\alpha\beta}$ ne peut dépendre que du seul tenseur antisymétrique constant $(y - Y)^\alpha \dot{y}^\beta - (y - Y)^\beta \dot{y}^\alpha$. En termes des constantes de (1,1), ceci revient à dire que

$$\pi^\alpha = \frac{m'}{m} p^\alpha, M^{\alpha\beta} = Y^\alpha \pi^\beta - Y^\beta \pi^\alpha + \frac{h'}{h} (q^{\alpha(s)} p^{\beta(s)} - q^{\beta(s)} p^{\alpha(s)}) \quad (8,6)$$

doivent représenter la quantité de mouvement et le moment. Les scalaires m' et h' sont, dans le cas général, fonctions de l'amplitude $a^{(s)}$ du spin.

On obtient un modèle particulièrement simple admettant (1,1) si l'on introduit encore

$$\eta_{02} \lambda_0^2 = \xi_{02} \lambda_0^2 = -\frac{3}{2} \omega_0^{-2} \quad (8,7)$$

Alors, le terme $f_{\beta}^{(\text{sym})}$ est une différentielle totale

$$\begin{aligned} f_{\beta}^{(\text{sym})} = & -\dot{\pi}_{\beta} (-\dot{z}, \dot{z})^{-\frac{1}{2}}, \pi_{\beta} = m \left(\dot{z} \left(1 - \frac{3}{2} \omega_0^{-2} (\ddot{z}, \ddot{z}) (-\dot{z}, \dot{z})^{-2} \right) \right. \\ & \left. + \omega_0^{-2} \ddot{z} (-\dot{z}, \dot{z})^{-1} \right) (-\dot{z}, \dot{z})^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (8,8)$$

La fréquence ω'_0 et le facteur m' en (8,6) du spin dépendent de l'amplitude $a^{(s)}$.

L'analogie avec la théorie des quanta devient encore plus évidente si l'on remarque que (1,1) est la solution ($\lim B^{(\text{inc})} \rightarrow 0$) de

$$\begin{aligned} \dot{z}^{\alpha} &= \gamma^{\alpha}; \dot{\gamma}^{\alpha} = \omega_0^2 m^{-2} \sigma^{\alpha\beta} \pi_{\beta} \\ \dot{\sigma}^{\alpha\beta} &= \gamma^{\alpha} \pi^{\beta} - \gamma^{\beta} \pi^{\alpha}; \dot{\pi}_{\alpha} = \varepsilon (\gamma^{\beta} B_{\beta\alpha}^{(\text{inc})} + \dots) \end{aligned} \quad (8,10)$$

avec $\omega_0'^2 = -\omega_0^2 (\pi, \pi) m^{-2}$. Ces équations rappellent nettement la théorie du spin de DIRAC (STUECKELBERG (1942), Q. d. Ch. équation (19,4)). Mais, ici, la masse $(m' = +\sqrt{-(\pi, \pi)})$ et la fréquence ω'_0 sont fonctions de l'amplitude $(a^{*(s)}, a^{(s)})$ du spin, tandis que $h' = h$. (Il est possible qu'un choix particulier pour les $\eta_{ik..}$, $\xi_{ik..}$ et $\zeta_{ik..}$ existe, qui rend $(a^*, a)^{(s)}$ constant.) Pour $B^{(\text{inc})} = 0$, π^{α} et le moment $M^{\alpha\beta}$

$$M^{\alpha\beta} = L_{(s)}^{\alpha\beta} + S_{(s)}^{\alpha\beta}; L_{(s)}^{\alpha\beta} = z^{\alpha} \pi^{\beta} - z^{\beta} \pi^{\alpha}; S_{(s)}^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta} \quad (8,11)$$

sont les constantes d'intégration.

Enfin, les considérations de § 1 montrent que $\varrho_{\alpha\beta}$ doit être statique, dans le système de repos. Par contre, le terme en $\varrho^{(s)a}$ de (7,2b) montre que T'^{α}_{β} ne l'est pas. Donc, le $\tilde{y} \rightarrow \tilde{Y}$ défini par (6,2) décrit le mouvement circulaire prévu en (1,1).

Le modèle particulier que nous venons de discuter a donc 4 degrés de liberté intérieurs (restreints par (1,1a)). Le modèle général (avec $\eta_{ik..}$ et $\xi_{ik..} \neq 0$) peut avoir $4n$ degrés (restreints par certaines conditions du type (1,1a)).

§ 9. Le formalisme canonique pour les champs sans singularité.

Le champ $u(x) = u(\tilde{x}, t) = u(\tilde{x})(p(t), q(t))$, peut être exprimé comme fonction de 2∞ variables $p(k)(t)$ et $q(k)(t)$, numérotées par l'indice $k = 1, 2, \dots$ et fonctions de la coordonnée $t = x^4$. Il est quelquefois avantageux de relier $p(k)$ et $q(k)$ en une variable

complexe $a(k)$ (éq. (1,1a)). Entre deux fonctions $F(p, q)$ et $G(p, q)$, on définit par

$$\begin{aligned}\{F, G\} &= \{F, G\}_{(-)} = \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial p(k)} \frac{\partial G}{\partial q(k)} - \frac{\partial F}{\partial q(k)} \frac{\partial G}{\partial p(k)} \right) \\ &= -\frac{i}{h} \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial a^*(k)} \frac{\partial G}{\partial a(k)} - \frac{\partial F}{\partial a(k)} \frac{\partial G}{\partial a^*(k)} \right) \quad (9,1)^* \\ \{F, G\}_{(+)} &= \frac{1}{h} \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial a^*(k)} \frac{\partial G}{\partial a(k)} + \frac{\partial F}{\partial a(k)} \frac{\partial G}{\partial a^*(k)} \right)\end{aligned}$$

les parenthèses et antiparenthèses de Poisson. Le choix particulier des variables satisfaisant

$$\{V^{4a}(\tilde{x}, t), u_{a'}(\tilde{x}', t)\} = -\delta_{a'}^a \delta(\tilde{x} - \tilde{x}') \quad (9,2)$$

définit, à une transformation canonique près, les *variables canoniques* du champ. La substitution infinitésimale (2,10) peut alors être obtenue par

$$F(\bar{u}_a(\bar{x})) - F(u_a(x)) = -\{P_\alpha(t) \delta \tau^\alpha + M_{ik}(t) \delta \psi^{ik}, F\} \quad (9,3)$$

Avec $\delta x^4 = dt$ et $P^4 = H$, (9,3) contient le formalisme Hamiltonien (1,3) et (1,4). $F(t+dt)$ resp. $F(+T)$ est ainsi le résultat d'une transformation (canonique) infinitésimale (1,3) resp. d'une transformation finie (1,4). Elle exprime la valeur finale $p(t+dt)$ resp. $p(+T)$ d'une variable en termes des valeurs initiales $p(t)$ resp. $p(-T)$ des 2∞ variables.

Pour la théorie des champs, la méthode de la variation des constantes est avantageuse. On définit par

$$\begin{aligned}u_a(\tilde{x}, t) &\equiv u_a(x)(t) = s_a(x/k) a(k)(t) + a^*(k)(t) s(k/x)_a \\ \dots k)(k \dots - \sum_k; s_a(x/k) &= s(k/x)_a^* = \tau_a(k) (h/2V)^{-\frac{1}{2}} \exp(i(k, x)) \quad (9,6)^* \\ (k, k) &= -\kappa^2(\tau); k^4 \geq 0; k^4 \tau_a^*(k) \tau_{a'}(k) = \delta_{a'}^{a'} **\end{aligned}$$

des «constantes» canoniques $a(k)(t)$, qui varient avec t , dès que la théorie devient non-linéaire. Les $s_a(x/k)$ sont solutions des équations linéaires (2,22) et (2,26) ($\Omega = \varrho = 0$). La dérivée totale est

$$\partial_t u_a(\tilde{x}, t) = \lim_{t=t'} (\partial_4 u_a(x)(t') + \{H(t'), u_a(x)(t')\}) \quad (9,7)$$

avec

$$H(t) = - \int (dx)^3 L^{(\text{int})}(x)(t) \quad (9,8)$$

$L^{(\text{int})}(x)(t)$ est l'intégrale formée par les $u(x)(t)$ en (9,6).

*) h est une constante quelconque pour donner aux a la dimension [1]. $\tau(k)$ dénombre les tenseurs des polarisations τ .

**) sommé sur les polarisations τ .

Chaque transformation finie (1,4) étant une transformation canonique, il doit exister une grandeur $\alpha(p(-T), \dots) = \alpha(-T)$ telle que la transformation canonique générale finie (1,5) est équivalente à (1,4). Pour un $L^{(\text{int})}$ exprimé par la série $\varepsilon L^{(1)} + \varepsilon^2 L^{(2)} + \dots$, on trouve (cf. II, éq. (6,20))

$$\begin{aligned}\alpha &= \varepsilon \alpha^{(1)} + \varepsilon^2 \alpha^{(2)} + \dots \\ \alpha^{(1)} &= - \int_{-T}^{+T} (dx)^4 L^{(1)}(x) (-T) \\ \alpha^{(2)} &= \left(-\frac{1}{2} \int_{-T}^{+T} (dx)^4 \int_{-T}^{x^4} (dx')^4 \{L^{(1)}(x), L^{(1)}(x')\} - \int_{-T}^{+T} (dx)^4 L^{(2)}(x) \right) (-T) \\ \alpha^{(3)} &= \dots\end{aligned}\quad (9,10)$$

Mais, naturellement, des transformations α finies et irréductibles existent, pour lesquelles il n'existe pas de H .

Pour en donner un exemple, nous introduisons les deux fonctions $D^{(\pm)}$ à composantes $D_{aa'}^{(\pm)}$, $D_{A'A'}^{(\pm)}$ et $D_{AA'}^{(\pm)}$:

$$D^{(\pm)}(x_a | x'_{A'}) = D_{aa'}^{(\pm)}(x/x') = \{u_a(x), U_{A'}(x')\}_{(\pm)} \quad (9,11)$$

L'une d'elles sert à représenter les potentiels et champs retardés et avancés d'une inhomogénéité quelconque q^a en (2,26)

$$\begin{aligned} \text{av} \\ \text{ret} \end{aligned} q_a(x) = \int_{\pm T}^{x^4} (dx')^4 D_{aa'}^{(0)}(x/x') q^{a'}(x') \quad (9,12)^*$$

et l'autre permet d'exprimer la moyenne des deux potentiels par l'intégrale complexe dans le plan x'^4 le long d'un contour

$$(C) = \frac{1}{2} ((-\infty - i|\tau| \rightarrow 0 \rightarrow +\infty + i|\tau|) + (-\infty + i|\tau| \rightarrow 0 \rightarrow +\infty - i|\tau|))$$

$$\frac{1}{2} (\text{ret} + \text{av}) q_a(x) = \text{sym } q_a(x) = \underset{(c)}{\Im \text{mag}} \int (dx')^4 D_{aa'}^{(1)}(x/x') q^{a'}(x') \quad (9,13)$$

Pour des champs tensoriels (resp. spinoriels) on a $D^{(-)}$ (resp. $D^{(+)} = D^{(0)}$ et $D^{(+)}$ (resp. $D^{(-)} = D^{(1)}$).

Ainsi, d'une expression $\alpha^{(n)}$ du $(n+2)$ ième ordre dans les u , on obtient en

$$\alpha_{(2)}^{(n)} = \int (dx)^4 u_a(x) u_b(x) \dots \underbrace{\text{op}(u^a(x) \dots \text{op}(\dots u^b(x) \dots))}_{(c)} \quad (9,14)$$

une expression $\alpha_{(2m)}^{(n)}$ du $(n+2-2m)$ ième ordre, si l'on substitue pour m paires la fonction $D^{(1)}$:

$$\underbrace{u_b(x) \dots u^{b'}(x')}_{(c)} = D_b^{(1)b'}(x/x') \quad (9,15)$$

op est une opération différentielle ($\gamma^2, \partial_\rho, \sigma^{\mu\nu} \dots$) ou intégrale (ret, av) quelconque. Naturellement, on doit se limiter à des $\alpha_{(2m)}^{(n)}$ qui ne divergent pas.

$$*) \dots u^a q^{a'} = \dots u^a q^{a'} + \dots A' \Omega^{A'}.$$

Les $\alpha(-T)$ définis par (9,10) (ou par les formes plus générales (9,14)) sont invariants, dans la limite $T \rightarrow \infty$. Les fonctions de p, q

$$\begin{aligned} P_{\alpha}^{(0)}(t) &= \int (dx)^3 T^4{}_{\alpha}^{(0)}(x)(t) = \sum_k N(k)(t) \hbar k_{\alpha} \\ a^*(k) a(k) &= N(k) \\ M_{\alpha\beta}^{(0)}(t) &= L_{\alpha\beta}^{(0)} + S_{\alpha\beta}^{(0)} \\ L_{ik}^{(0)}(t) &= \frac{\hbar}{i} \sum a^*(k) \left(k_i \frac{\partial}{\partial k^k} - k_k \frac{\partial}{\partial k^i} \right) a(k)(t) \\ S_{ik}^{(0)}(t) &= \hbar \sum a^*(k) \sigma_{ik} (k/k') a(k')(t) \end{aligned} \quad (9,16)$$

avec

$$\sigma_{ika} a' s_{a'}(x/k) = s_a(x/k') \sigma_{ik}(k'/k)$$

sont les P_{α} et M_{ik} de la théorie linéaire. Ils transforment donc en (9,3) toute fonction des $u(x)(t')$ à $t' = \text{const.}$ Or, l'invariance des $\alpha(-T)$ dans la limite $T \rightarrow \infty$ s'exprime par $\bar{\alpha} - \alpha = 0$ en (9,3). Ceci équivaut à dire

$$\begin{aligned} \lim P_{\alpha}(+T) &= P_{\alpha}(-T) \\ \lim M_{\alpha\beta}(+T) &= M_{\alpha\beta}(-T) \end{aligned} \quad (9,17)$$

parce que la transformation des P_{α} et $M_{\alpha\beta}$ en (1,5) est devenue l'identité. Nous avons écrit en (9,17) P_{α} et $M_{\alpha\beta}$ pour $P_{\alpha}^{(0)}$ et $M_{\alpha\beta}^{(0)}$, parce que la dispersion naturelle réduit, à ces époques asymptotiques, les champs à des intensités infiniment faibles. La quantité de mouvement et l'énergie portées par de telles ondes sont identiques à celles de la théorie linéaire.

§ 10. Le formalisme canonique pour les singularités.

Il est inutile de vouloir chercher des transformations infinitésimales pour représenter la solution de l'équation fonctionnelle. Par contre, une transformation finie du type (1,5) existe. Pour la trouver, nous cherchons d'abord la transformation (9,3) pour $u(x)(\pm T)$ aux époques asymptotiques où la décomposition (7,5) est possible.

La partie $u^{(\text{out})}(\pm T)$, solution infiniment faible du problème homogène, se transforme avec les $P^{(0)}$ et $M^{(0)}$ de (9,16). $u^{(\text{av})}_{\text{ret}}(\pm T)$ est la solution statique caractérisée par les 8 constantes $p, q, p^{(s)}$ et $q^{(s)}$ de la ligne (1,2) (resp. par 4 + n 4 constantes dans un modèle plus compliqué). Les fonctions

$$\begin{aligned} P_{\alpha}(-T) &= P_{\alpha}^{(0)}(-T) + p_{\alpha}(-T) \\ M_{\alpha\beta}(-T) &= M_{\alpha\beta}^{(0)}(-T) + (q_{\alpha} p_{\beta} - q_{\beta} p_{\alpha})(-T) + (q_{\alpha}^{(s)} p_{\beta}^{(s)} - q_{\beta}^{(s)} p_{\alpha}^{(s)})(-T) \end{aligned} \quad (10,1)$$

transforment les deux parties de u , si les p, q et $p^{(s)}, q^{(s)}$ sont des variables conjuguées. Tout $\alpha(-T)$, fonction invariante des $a(-T)$ et des $(p^\alpha, q^\alpha, \alpha^{(s)\alpha})(-T)$, satisfait à $\{M_{\alpha\beta}(-T), \alpha(-T)\} = \{P_\alpha(-T), \alpha(-T)\} = 0$. La transformation α , finie et asymptotique, garantit ainsi, en vertu de l'invariance, les lois de conservation intégrale, que nous avons postulées sous forme différentielle pour établir l'équation fonctionnelle.

Le problème s'est ainsi réduit à chercher un invariant α qui correspond à un modèle $(\eta_{ik..}, \xi_{ik..}$ et $\zeta_{ik..})$ donné. Ainsi, la série $(\varphi \equiv \varphi(y(\lambda)), \varphi' \equiv \varphi(y(\lambda)^*))$:

$$h \varepsilon \alpha^{(1)}[\varphi] = -\varepsilon \int_{-A}^{+A} d\lambda \varphi \quad (10,2)$$

$$h \varepsilon^2 \alpha^{(2)}[\varphi][\varphi] = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 m^{-1} \left(\int_{-A}^{+A} d\lambda \partial^\alpha \varphi \int_{-A}^{\lambda} d\lambda' (\lambda - \lambda') \partial_\alpha \varphi' - \int_{-A}^{+A} d\lambda \varphi^2 \right)$$

$\varepsilon^3 \alpha^{(3)}[\varphi][\varphi][\varphi]$ = fonctionnelle trilinéaire en φ , etc.

est équivalente au problème du mouvement d'une singularité $e^{(s)} = \varepsilon$ sans spin d'un champ scalaire $u = \varphi$ (électrodynamique longitudinale, cf. II). Les coefficients de FOURIER de $\varphi(x)(t)$ (nous écrirons, en $\varphi(9,6)$, $c(\mu)$ à la place de $a(k)$) subissent, dans l'approximation linéaire, les changements

$$\delta c(\mu') = c(\mu')(+T) - c(\mu')(-T) = -i(\alpha^{(2)}g(\alpha^{(2)}))(\mu'/\mu) c(\mu)(-T) \quad (10,3)$$

$g(\alpha^{(2)})$ est la fonction matricielle $g(\alpha) = 1 + g_1\alpha + g_2\alpha^2 + \dots$ de la matrice

$$\alpha^{(2)}(\mu'/\mu) = \varepsilon^2 2\pi \delta(m^{-1}(\mu' - \mu, p)) \quad (10,4)$$

$$h m^{-1} (2 \Gamma(\mu'^4 \mu^4)^{\frac{1}{2}})^{-1} (1 + (\mu', \mu) m^2 \frac{1}{2} ((\mu', p)^{-2} + (\mu, p)^{-2}))$$

Les coefficients de g sont $g_n = (-i)^n / (n+1)!$. (10,3) est la formule (2,6) de II, écrite de façon covariante pour le *modèle quantique*. Mais des termes, bilinéaires en φ , du type $\alpha_{(2m)}^{(2m+2)}$ (9,14) peuvent être ajoutés

$$\alpha_{(2)}^{(4)}[\varphi][\varphi] = (\alpha^{(2)}[\varphi][\varphi]) \underbrace{(\alpha^{(2)}[\varphi][\varphi])} \quad (10,5)$$

$$h \{ \alpha_{\frac{1}{2}}^{(4)}, c(\mu') \} = 2 i (-i \alpha^{(2)})^2 (\mu'/\mu) c(\mu) \text{ etc.}$$

Ils remplacent, dans la série g , les coefficients g_n par des constantes arbitraires. g a ainsi la forme

$$g(\alpha) = (\eta(\alpha) + \frac{i}{2} \alpha \xi(\alpha))^{-1} \quad (10,6)$$

*) Nous écrivons φ pour le champ scalaire u .

avec $\eta_0 = \xi_0 = 1$. Dans le système en repos, on a $\alpha' = 2\lambda_0 k^4 = 2\lambda_0 \omega^*$. Ainsi, le α de (10,2) avec les termes arbitraires $\alpha_{(2m)}^{(2m+2)}$, caractérise en (1,5) une transformation finie, qui correspond à la solution de l'équation fonctionnelle pour le modèle le plus général $\eta(2\omega\lambda_0) + i\omega_0\lambda\xi(2\omega\lambda_0)$ (défini en (7,17)**). Une application de ce formalisme pour l'électron de DIRAC a été donnée autre part par M. BOUVIER et l'auteur (1944).

Je tiens à remercier mon ami et collègue, Monsieur J. WEIGLE, pour la mise au point du présent article.

Genève, Institut de Physique de l'Université.

Lausanne, Laboratoire de Physique de l'Université.

Novembre 1944.

Bibliographie (ordre alphabétique).

- BOFF (1940) et (1943), Ann. d. Phys. **38**, 345 et **43**, 573.
 BORN et INFELD (1934), Proc. Roy. Soc. **144**, 425.
 BOUVIER et STUECKELBERG (1944), C. R. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève **61**, 162.
 DIRAC (1938), Proc. Roy. Soc. **167**, 148.
 HEISENBERG (1943), Zs. f. Phys. **120**, 513 et 673.
 LANDÉ et THOMAS (1941), Phys. Rev. **60**, 514.
 PAULI (1921), Relativitätstheorie, Encycl. Math. Wiss. **5**, 539.
 PAULI (1933), Hdb. der Physik, Bd. **24** (I), p. 233.
 PAULI (1941), Relativistic field theories, Rev. Mod. Phys. **13**, 203.
 SCHROEDINGER (1944), Proc. Roy. Irish Acad. A. **49**, 25.
 STUECKELBERG, Théorie de l'électron (1939), Nature **144**, 118; (1941), Helv. Phys. Acta **14**, 51 (réf. I); (1943), Helv. Phys. Acta **16**, 427; (1944), Nature **153**, 143; (1944), Helv. Phys. Acta **17**, 3 (réf. II). (1945) Helv. Phys. Acta **18**, (sous presse) (réf. IV).
 STUECKELBERG (1942), Quantification des champs, Arch. Soc. phys. et natur. Genève **24** et **25** (réf. Q. d. Ch.).
 STUECKELBERG (1944), Mécanique asymptotique, C. R. Soc. phys. et Hist. nat. Genève **61**, 155 et 159.
 WENTZEL (1934), Zs. f. Phys. **86**, 479 et 635.

*) α' est le nombre en $(f(\alpha)\alpha)(\mu'/\mu) = f(\alpha')\alpha(\mu'/\mu)$, défini en II (4,5).

**) On remarque que η et ξ en (10,6) peuvent contenir des puissances impaires, tandis qu'en (7,19) ils ne contenaient que des puissances paires de $2\lambda_0\omega$.

Über einige strahlenbiologische Untersuchungen mit weichen Röntgenstrahlen

von **Victor Hardung.**

(16. X. 1944.)

Einleitung.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit bildete folgendes strahlentherapeutische Problem, das sich in den Rahmen eines neueren Zweiges der Biophysik, der sogenannten Quantenbiologie einfügt und deshalb auch den Physiker interessieren dürfte.

Bestrahlt man ein lebendes Gebilde, etwa einen Krebstumor, das eine Mal, indem man eine bestimmte Dosis ohne Unterbrechung einwirken lässt, das andere Mal, indem man die Gesamtdosis in zeitlichen Abständen verteilt zur Einwirkung bringt, so erhält man im allgemeinen verschiedene Wirkungen. Die letztere Art und Weise von REGOUD experimentell behandelt und von ihm und COUTARD in die Radiologie eingeführt, kann man damit begründen, dass Zellen in verschiedenen Lebensstadien verschieden empfindlich sind; insbesondere unmittelbar vor Beginn der Zellteilung (Prophase) und in einigen Perioden der Zellteilung ist die Empfindlichkeit stark erhöht. Sie ist am geringsten, wenn eine Zelle ihre Organtätigkeit im Zellverband so ausübt („organotypischer“ Zustand nach HERTWIG) dass ihre eigene individuelle Lebensfunktion (zytotypischer Zustand) dagegen stark zurücktritt. Bei der fraktionierten Bestrahlung nach REGOUD und COUTARD ist die Wahrscheinlichkeit, möglichst alle pathologischen Zellen eines Krankheitsherdes in einem Zustand erhöhter Empfindlichkeit zu treffen, grösser als wenn die ganze Dosis auf einmal zur Anwendung kommt. Ferner ist durch Arbeiten von POLLITZER und ALBERTI sowie von LANGENDORFF) bewiesen worden, dass Zellen besonders empfindlich sein können, wenn nach einer ersten Bestrahlung eine gewisse Zeit verstrichen ist. Man nennt diese Erscheinung Sekundäreffekt.

Von DESSAUER sind nun Versuche angeregt und zum Teil von ihm und seinen Mitarbeitern im Radiologischen Institut Istanbul durchgeführt worden, mit dem Gedankengang, solche sensible Zellphasen durch geeignete Massnahmen künstlich zu provozieren und dann während der Dauer des empfindlichen Zustandes zu bestrah-

len. In seiner ersten Arbeit¹⁾ hierüber sagt der Genannte: „Wenn die Grundvorstellung von der Empfindlichkeit prämitotischer und mitotischer Stadien richtig ist, dann sollte man den COUTARD-Rhythmus der Bestrahlung mit dem Mitosenrhythmus synchronisieren.“ Bei seinen Versuchen wurden erhebliche Anfangserfolge erzielt²⁾. Der Verfasser der vorliegenden Arbeit hat nun auf Vorschlag von Prof. DESSAUER unternommen, diese Verhältnisse bei Kleinlebewesen, vorderhand mit Bakterien, eingehender zu studieren. Die Versuche wurden von der Schweizerischen Liga für Krebsbekämpfung unterstützt, wofür an dieser Stelle noch einmal besonders gedankt sei. Die vorliegende Arbeit gibt nun die Ergebnisse erster einleitender Studien, weitere Untersuchungen sind vorbehalten.

Es wurden zunächst Einzeller als Versuchsgegenstand gewählt, weil sie den grossen Vorteil haben, dass sie in grosser Anzahl gleichzeitig und praktisch gleichmässig bestrahlt werden können, d. h. dass die für quantenbiologische Beobachtungen notwendige Forderung der grossen Zahl erfüllt ist. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Einzelindividuen verhältnismässig einfach sind, und eine unmittelbare gegenseitige Beeinflussung etwa der geschädigten auf ungeschädigte Zellen nicht in Frage kommt. Nicht ausgeschlossen dagegen ist eine mittelbare Beeinflussung durch das Milieu des Nährbodens.

Es empfiehlt sich an dieser Stelle, zunächst kurz auf die quantenbiologische Betrachtungsweise einzugehen. Im Jahr 1922 hat erstmals DESSAUER³⁾ die Konsequenz aus der Quantentheorie für die biologischen und andere Wirkungen bei der Absorption von Lichtquanten, insbesondere Ultraviolett- und Röntgenquanten, gezogen. Die wenig klaren Vorstellungen über die Reaktionsweise biologischer Medien auf Strahlenabsorption waren bis dahin Kontinuitätsvorstellungen. Die heute fast selbstverständliche, damals aber scharf bekämpfte Überlegungsweise des Genannten nimmt an, dass bei einer grossen Zahl von biologischen Molekülen (Proteine usw.) die einfallenden Photonen quantenhaft absorbiert werden, dass von den ersten Absorptionsstellen Elektronen ausgehen, deren Energie in Stufen in diesen biologischen Molekülen abgebaut wird und schliesslich in allgemeine Wärmebewegung übergeht.

Einige rohe Abschätzungen mögen die Verhältnisse erläutern. Im biologischen Gewebe kann man grössenordnungsgemäss mit

¹⁾ F. DESSAUER, Mitteilungen des zweiten internationalen Kongresses für Krebsforschung und Krebsbekämpfung (1936), 415.

²⁾ T. BERKMAN und F. DESSAUER, Strahlentherapie 58, 36 (1937).

³⁾ F. DESSAUER, Zs. für Physik 12, 38 (1923).

ca. 10^{19} Molekülen pro cm^3 rechnen. Eine Strahlendosis von 1 r erzeugt im biologischen Gewebe der Dichte 1 rund 10^{12} Ionenpaare, d. h. ebensoviele Elektronen (siehe Anmerkung 3, S. 48) pro cm^3 . Auf 10^7 Moleküle entfällt demnach nur etwa 1 Elektron, das eine Ionisierung oder eine andere Wirkung hervorrufen kann, aber nicht notwendigerweise hervorzurufen braucht. Diese Wirkungen erfolgen statistisch ungeordnet. Da die Voraussetzung der grossen Zahlen erfüllt ist, setzt DESSAUER¹⁾ für die Anzahl der jeweils nach der Zeit t noch nicht getroffenen eine Exponentialfunktion nach Art der radioaktiven Zerfallsgleichung an. Da nun eine Zelle von ca. 1 μ Durchmesser ca. 10^7 Moleküle enthält, würde bei einer Strahlung von 30 r pro Minute die Zelle in dieser Zeit schon 30mal getroffen worden sein, wenn alle darin ausgelösten Elektronen zur Wirkung gekommen wären. Da nun bei der erwähnten Dosisleistung in so kurzer Zeit keine Schädigung beobachtet wird, nimmt man an, dass nur ein Bruchteil der ausgelösten Elektronen und diese nur in einem beschränkten Bereich der Zelle (empfindliches Volumen) biologisch wirksam wird. Man kommt so im einfachsten Fall, dass nur ein biologisch wirksamer „Treffer“ im eben angedeuteten Sinne die Wirkung auslöst, auch für die Schädigung der ganzen Zellen zu einer Exponentialfunktion

$$N = N_0 e^{-bt} \quad (1)$$

wenn eine grosse Zahl voneinander unabhängiger Zellen (einzellige Lebewesen) gleichzeitig bestrahlt werden. N_0 bedeutet dabei die Zahl der ursprünglich vorhandenen, N die nach der Zeit t noch nicht geschädigten Zellen. b ist eine Konstante, die unter anderem der Intensität der einfallenden Strahlung proportional ist, und auf deren Bedeutung weiter unten noch näher eingegangen wird. Folglich ist die Zahl der einmal oder beliebig oft darüber hinaus getroffenen Zellen N_s

$$N_s = N_0(1 - e^{-bt}) \quad (1a)$$

Unter Treffer ist immer ein im biologischen Milieu absorbiertes Energiequantum verstanden, das hinreicht, um eine Zerstörung oder sonst feststellbare biologische Reaktion herbeizuführen.

Die Gleichungen (1) bzw. (1a) gelten zunächst nur für den sogenannten Eintreffervorgang, d. h. für den Fall, dass ein einziges absorbiertes Energiequantum die betrachtete Reaktion hervorruft. Zwei Schüler DESSAUER's haben auf seine Veranlassung hin die

¹⁾ F. DESSAUER, Zs. für Physik, **20**, 288 (1923). Siehe auch Bull. de la Soc. Fribourgeoise des Science naturelles, Vol. **35**, S. 107, 1941.

Theorie auf Mehrtreffervorgänge erweitert und erhalten für die Anzahl N_s der geschädigten Individuen die Gleichung

$$N_s = N_0 \left(1 - e^{-vD} \sum_{k=0}^{k=n-1} \frac{(v \cdot D)^k}{k!} \right) \quad (2)$$

die als Blau-Altenburger'sche Gleichung bekannt ist²⁾. N_s ist dabei die Anzahl der von der Dosis D geschädigten Individuen, d. h. diejenige Anzahl, die mindestens n wirksame Treffer erhalten hat. Die Dosis D ist gleich der pro cm^3 Zellinhalt erzeugten Anzahl Ionisationen (Ionenpaare)³⁾. v ist das sogenannte Wirkungsvolumen $v = \int p(xyz) dV$, wo p die i. a. örtlich veränderliche Trefferwahrscheinlichkeit und dV ein Volumenelement der Zelle bedeuten. Die Trefferwahrscheinlichkeit ist gleich dem Verhältnis der biologisch wirksamen, zu der Gesamtzahl der in dV nach der Dosisdefinition erzeugten Ionisationen.

Ist im speziellen die Trefferzahl, d. h. die für die betrachtete Schädigung nötige Anzahl wirksamer Ionisationen gleich 1, so wird

$$\frac{N_0 - N_s}{N_0} = \frac{N}{N_0} = e^{-vD} \quad (3)$$

Diese Gleichung ist natürlich identisch mit der Gl. (1) und liefert durch Vergleich mit dieser die Bedeutung der Konstanten b , die demnach gleich ist dem Wirkungsvolumen, multipliziert mit der Dosisleistung, d. h. der pro Zeiteinheit eingestrahlten Dosis gemessen in der oben angegebenen biologischen Einheit. Beim Eintreffervorgang nimmt also die relative Anzahl der überlebenden N/N_0 mit steigender Dosis nach einer e -Funktion ab. Ist $n > 1$, so nimmt die Zahl der Überleben \rightleftharpoons den zuerst langsam, dann schneller ab, und strebt bei sehr grossen Dosen wieder asymptotisch der 0

¹⁾ Die hier benutzte Schreibweise der Blau-Altenburger'schen Gleichung ist aus einer zusammenfassenden Arbeit von RIEHL, TIMOFEEFF-RESSOVSKY und ZIMMER entnommen. Naturwiss. **29**, 625 (1941).

²⁾ M. BLAU und K. ALTENBURGER, Zs. f. Physik **11**, 315 (1922). Es sei noch bemerkt, dass der gleiche Ansatz mit dem gleichen Ergebnis wesentlich später von Mme. CURIE, CROWTHER und andern Autoren noch einmal veröffentlicht worden ist. Diese Veröffentlichungen erfolgten alle noch in der Störungsperiode des ersten Weltkrieges, weswegen die Autoren der verschiedenen Länder die Arbeiten der andern nicht rechtzeitig zur Kenntnis nehmen konnten.

³⁾ 1 r erzeugt in Luft $\frac{10^{10}}{4,77}$ Elementarladungen, d. h. $\frac{10^{10}}{2 \cdot 4,77}$ Ionenpaare, im biologischen Gewebe (Dichte $\cong 1$) $\frac{10^{10}}{2 \cdot 4,77 \cdot 0,00129} = 0,81 \cdot 10^{12}$ Ionenpaare. Die oben benutzte Dosiseinheit ist demnach um diesen Faktor kleiner als die technische r -Einheit.

zu. Die Schädigungs- oder Überlebenskurve hat einen Wendepunkt. Bei sehr grossem n verläuft die Kurve zuerst praktisch horizontal, um dann bei einer bestimmten Dosis plötzlich steil abzufallen. Derartige Kurven sind von CROWTHER¹⁾ bei *Colpidium colpoda* ($n = 49$) mit Molybdän-K α -Strahlen erhalten worden. Einige theoretisch berechnete Schädigungskurven sind mit den entsprechenden Trefferzahlen in Fig. 1 wiedergegeben.

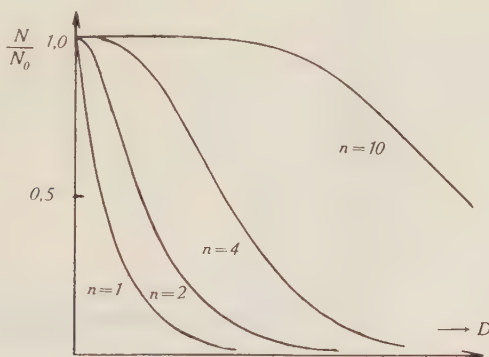


Fig. 1.

Theoretische Schädigungskurven für verschiedene Trefferzahlen. Nach CURIE.

Abscisse: Dosis, Ordinate relative Anzahl der Überlebenden N/N_0 .

Die Strahlenempfindlichkeit einer biologischen Einheit, im vorliegenden Falle einer Zelle, ist nun im wesentlichen durch das oben definierte Wirkungsvolumen bzw. die Trefferwahrscheinlichkeit und durch die Trefferzahl n gegeben. Nimmt man vorläufig einmal an, dass sich das Wirkungsvolumen einer Zelle nicht wesentlich ändert, so wird man eine Möglichkeit zur Empfindlichkeitssteigerung bei solchen Individuen erwarten, wo $n > 1$.

Im allgemeinen ist leider bei Bakterien $n = 1$. Von HOLWECK²⁾ ist hingegen bei *Bac. pyocyaneus* eine Ausnahme von dieser Regel gefunden worden, indem er zwar für die mittelharte Silber-L-Strahlung (4 Å) noch einen Eintreffervorgang, bei der weicheren Al-K-Strahlung (8 Å) hingegen einen 4-Treffervorgang feststellte.

Zum Plan meiner Untersuchungen gehörte es zunächst, diese Angaben nachzuprüfen und evtl. ein noch geeigneteres Untersuchungsobjekt zu finden.

¹⁾ J. A. CROWTHER, Proc. Roy. Soc. (8), Vol. **100**, S. 390 (1928).

²⁾ F. M. HOLWECK, C. R. **188**, S. 197 (1929).

Beschreibung der Versuchstechnik.

Zur Erzeugung der weichen Röntgenstrahlen wurde eine Röhre mit auswechselbaren Elektroden aus Duranglas verwendet, wie sie in Fig. 2 etwas schematisiert dargestellt ist. Das nötige Vakuum

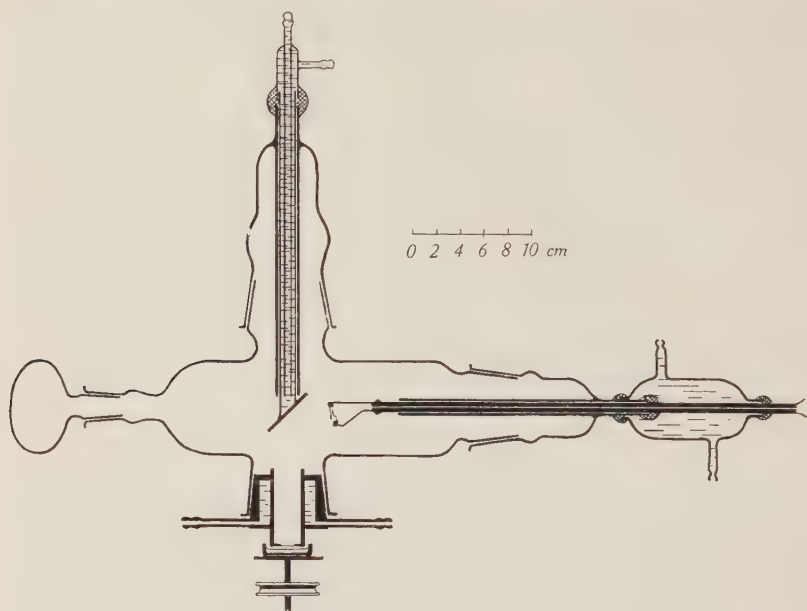


Fig. 2.

Halbschematische Darstellung der Weichstrahl-Röhre.

wird mit einer Öldiffusionspumpe aufrechterhalten. Die Anode bestand entweder aus einem wassergekühlten Rohr aus Reinaluminium mit aufgeschweisster Antikathode aus demselben Material oder aus einem versilberten Messingrohr mit aufgelöteter Silberantikathode. Als Spannungsquelle diente ein Vollweg-Gleichrichter mit zwei gasgefüllten Gleichrichterröhren (Amperex 866). Die Spannungsmessung erfolgte mit einem im Institut hergestellten elektrostatischen Voltmeter, das bei Wechselspannung mit einem Messtransformator geeicht wurde. Gemessen wird daher der Effektivwert der Spannung.

Bei einem Röhrenstrom von 50 mA gibt das Gleichrichteraggregat noch eine maximale Spannung von rund 4500 V.

Als Austrittsflansch für die Strahlung diente ein wassergekühlter Eisenkonus, der in der Achse durchbohrt ist. In die Bohrung ist ein Messingrohr eingelötet, das am unteren Ende mit einem

feinmaschigen Drahtnetz aus Messing verschlossen ist. Auf das Drahtnetz wird dann das eigentliche Fenster aus Cellophan oder Al-Folie mit Picein aufgeklebt. Will man im wesentlichen die K-Strahlung des Aluminiums erhalten, so erhält man nach HOLWECK¹⁾ eine recht gute monochromatische Strahlung mit einem Al-Filter von 0,015 mm Dicke bis zu einer Spannung von 4000 V herauf, die wesentlich höher als die Anregungsspannung der K-Strahlen bei 1490 V liegt.

Sehr lästig beim Arbeiten mit weichen Strahlen ist der Umstand, dass sich die Antikathode bei längerem Betrieb mit verdampftem und zerstäubtem Wolfram beschlägt. Durch Behandlung der Kathode mit einem geeigneten Getter, wie er in der Glüh-

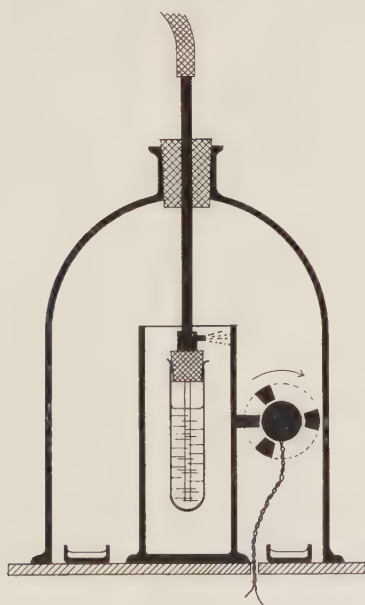


Fig. 3.

Zerstäuber zur Herstellung gleichmässiger Bakterienkulturen.

lampen-Industrie verwendet wird, kann man zwar die Zerstäubung stark reduzieren, aber nach längerer Betriebsdauer von 10—20 Stunden entsteht trotzdem noch ein leichter Belag, der die Strahlenqualität merklich beeinflusst.

Zur Impfung der Bakterienkulturen wurde folgende Methode angewendet. Kleine Petrischalen werden mit einer Einstellvorrich-

¹⁾ F. HOLWECK, Le problème des quanta en Radiobiologie. Archives de l'Institut de Radium 3, 101 (1934).

tung auf gleiches Niveau mit heissem Nähragar ausgegossen und nach Erkalten unter eine grosse Glasglocke gestellt, in der mittels eines Zerstäubers ein feiner Nebel aus einer flüssigen Bakterienkultur erzeugt wird. Damit nur die feinsten Tröpfchen, die in überwiegender Zahl nur ein Bakterium enthalten¹⁾, in die Luft geraten können, werden die grösseren Tröpfchen in einem Auffangzylinder zurückgehalten, wie dies aus Fig. 3 ersichtlich ist. Den Zerstäuber kann man bequem mit einer Fahrradpumpe betätigen, wobei man keine Gefahr läuft, vom Bakteriennebel zu inhalieren. Um eine möglichst gleichmässige Verteilung der Tröpfchen zu erhalten, ist noch ein kleiner Ventilator in der Glocke vorhanden. Etwa eine Viertelstunde nach dem Zerstäuben wird die Glocke abgehoben und die einzelnen Proben sind zur Bestrahlung bereit. Nach der Bestrahlung werden die Proben ca. 10—20 Stunden im Brutofen bei einer Temperatur von ca. 30° belassen. Aus den von der Strahlung nicht geschädigten Bakterien bilden sich dann kleine Kolonien, die mit blossen Auge sichtbar sind. Die Auszählung geschieht sehr bequem, wenn man die Proben mit Hilfe eines kleinen Projektors in ca. 20facher Vergrösserung auf ein Zeichenblatt abbildet, auf das man vorher eine Anzahl gleiche Kreise eingezeichnet hat.

Da die Proben nur in der Mitte auf einem Kreis von 10 mm Durchmesser bestrahlt werden, erhält man durch Zählung in der Mitte und nahe dem Rande der Schalen das Verhältnis der Anzahl überlebender $N_0 - N_s$ zu den ursprünglich vorhandenen Individuen N_0 .

Zur Bestrahlung werden die Proben dicht unter das Fenster der Röhre auf einen kleinen Drehtisch gestellt, der mittels Schattenprojektion jeweils auf gleiche Höhe eingestellt wird. Die Rotation während der Bestrahlung empfiehlt sich, da die Strahlung infolge des Drahtnetzes und infolge anderer Ursachen nicht gleichmässig auf die Fensteröffnung verteilt ist.

Bestimmung der Dosisleistung.

Während eine relative Dosismessung, die lediglich zur Kontrolle der Röhrenleistung dient auch bei sehr weichen Strahlen keine prinzipiellen Schwierigkeiten macht, sofern man verschiedene Strahlungsleistungen derselben spektralen Energieverteilung miteinander vergleichen will, ist hingegen eine absolute Messung recht umständlich. Um einigermassen sicher zu gehen, wurden verschie-

¹⁾ Diese Annahme lässt sich schwer nachprüfen, ihre Rechtfertigung erhält sie aber dadurch, dass man überhaupt Exponentialkurven erhält.

dene Typen von Ionisationskammern untersucht. Man kann dabei von zwei verschiedenen Grundsätzen ausgehen:

Entweder man macht die Kammer so klein, dass die Strahlungsintensität im ganzen Kammerraum praktisch konstant ist. Die Kammer darf dann, besonders bei weichen Strahlen, nur eine geringe Tiefe aufweisen. Die Nachteile solcher Kammern sind erstens geringe Empfindlichkeit und zweitens eine schon lange bekannte, aber noch nicht aufgeklärte starke Streuung der Messwerte. Macht man die Kammer tiefer, so steigt die Empfindlichkeit und die Messung wird zuverlässiger. In diesem zweiten Fall muss die Luftabsorption genauer bekannt sein, um den absoluten r -Wert zu erhalten.

Die Angaben beider Kammern, insbesondere der tieferen, sind von der Wellenlänge abhängig in dem Sinne, dass man für jede Wellenlänge die effektive Kammertiefe bzw. ein effektives Kammer-volumen berechnen muss, das so definiert ist, dass dieses Volumen mit derjenigen Strahlungsdichte, die direkt hinter dem Eintrittsfenster herrscht, angefüllt, denselben Ionisationsstrom ergeben würde, wie er tatsächlich gemessen wird.

Macht man nun die Kammer so tief, oder erhöht den Druck darin soweit, dass praktisch die ganze einfallende Strahlung absorbiert wird, so wird die Berechnung wieder einfacher. Die Dosisleistung ist dann einfach gleich dem Produkt aus dem in abs. elektrostatischen Einheiten gemessenen Ionisationsstrom, multipliziert mit dem für kleine Schichtdicken gemessenen Absorptionskoeffizienten der Luft für das verwendete Strahlungsgemisch dividiert durch den Querschnitt der Eintrittsblende in cm^2 ¹⁾. Eine Schwierigkeit bei sehr weichen Strahlen bildet die Diskontinuität der Luftabsorption bei der Argon-K-Kante $\lambda = 3,86 \text{ \AA}$ (3200 eV). Für Wellenlängen $> 3,86 \text{ \AA}$ nimmt nämlich die Luftabsorption um ca. 12% ab. Praktisch misst man aber die Luftabsorption nicht direkt, sondern auf Grund der Absorption von Cellophan, indem man dessen Absorptionskoeffizienten durch 1068 dividiert. Oberhalb der Wellenlänge von $3,86 \text{ \AA}$ erhält man auf diese Weise denjenigen Luftabsorptionskoeffizienten, den man ohne die verminderte Argonabsorption erhalten würde. Die mit diesem „reduzierten“ Luftabsorptionskoeffizienten erhaltenen Dosiswerte sind dann gewissermassen die stetige Fortsetzung der Dosiswerte unterhalb der Argonkante¹⁾.

Es wurden nun drei Kammern für die Absolutbestimmung der Dosis gebaut und miteinander verglichen. Die ersterwähnte Klein-

¹⁾ E. WILHELMY, Beitrag zur Dosismessung überweicher Röntgenstrahlen. Physikalische Zeitschrift **37**, S. 103—107 (1936).

kammer (Kammer 1) ist in Fig. 4 abgebildet. Sie besteht einfach aus einem flachen Ring aus Cibanit, dessen Enden mit Cellophan oder Zigarettenspapier verschlossen werden, daß sich wegen seiner sehr gleichmässigen Beschaffenheit recht gut eignet und bei der Kleinkammer eine verminderte Streuung der Messwerte gegenüber Cellophan zu liefern scheint. Die zweite Kammer, Fig. 5a, bestand im wesentlichen aus einem Bakelitrohr mit einer Tiefe von 30,8 cm und einem Innendurchmesser von 6 cm. Die Kammer besass keinen Boden und wurde direkt auf einen in der Höhe regulierbaren Eisentisch aufgesetzt. Es kommt zwar auf diese Weise noch ein Anteil

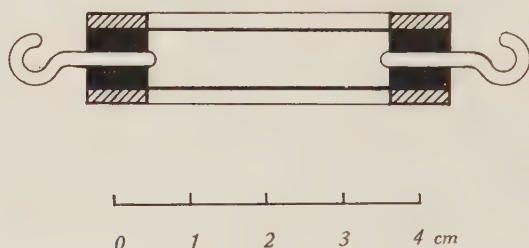


Fig. 4.

Kleinkammer zur Dosisbestimmung Kammer 1.

der Strahlung von rund 10% auf die Eisenplatte, was nicht ganz einwandfrei ist, jedoch wurde kein messbarer Unterschied gegenüber anderen Unterlagen wie Papier und Aluminiumfolie festgestellt. Die dritte Kammer, Fig. 5b, ebenfalls aus einem Isolierrohr bestehend, hatte eine Tiefe von 34,2 cm und einen Innendurchmesser von 15,5 cm. An den Enden ist die Kammer mit zwei Holzscheiben verschlossen, deren obere die Elektrodeneinführungen und das Eintrittsfenster trägt. Bei beiden Kammern ist das Eintrittsfenster grösser als das Austrittsfenster der Röhre, so dass letzteres als Eintrittsblende gelten kann. Die Elektroden im Innern der beiden Kammern wurden absichtlich recht verschieden angeordnet und sind aus der Abbildung ersichtlich.

Zuletzt wurde noch eine Druckkammer (Totalabsorption) gebaut, die hingegen nicht zur Absolutbestimmung der Dosisleistung, sondern zur Ermittlung der Abhängigkeit der Dosisleistung von der Röhrenspannung diente. Sie ist an geeignetem Ort weiter unten beschrieben.

Zur Berechnung dient bei allen Kammern folgende Grundlage: Die Intensität in irgend einem Punkte der Kammer in der Tiefe X vom Eintrittsfenster aus sei I . Dann ist

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

wo I_0 die Intensität direkt hinter dem Eintrittsfenster und μ den Absorptionskoeffizient der Luft bedeuten¹⁾. Die effektive Kammertiefe T_{eff} berechnet sich dann laut Definition aus der gemessenen Tiefe T nach der Gleichung

$$T_{\text{eff}} \cdot I_0 = \int_0^T I dx$$

zu

$$T_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\mu T}}{\mu}$$

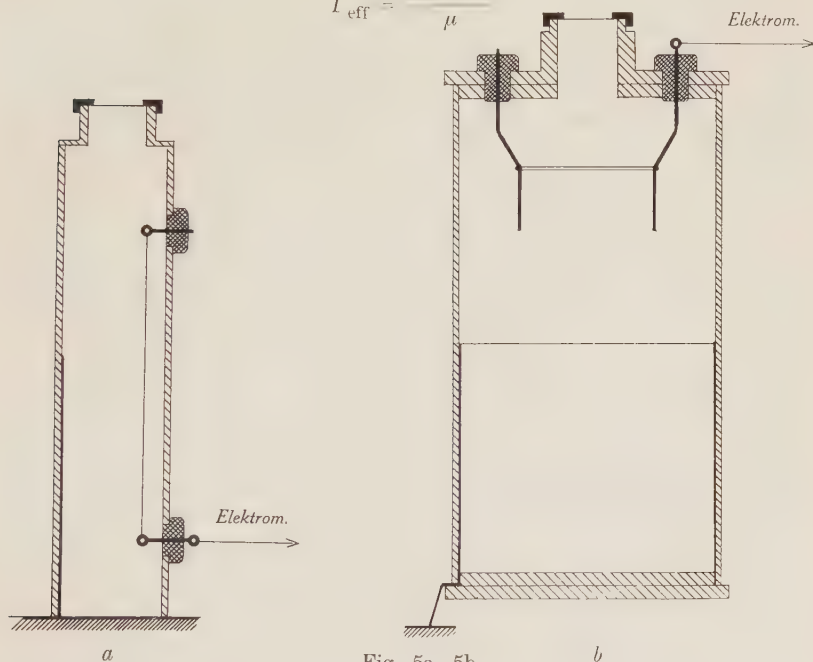


Fig. 5a, 5b.

Ionisationskammern: K mmer II, Kammer III.

Wir vergleichen zuerst die Kammern II und III. Bei einer Röhrenspannung von 4000 V mit Al-Anode und Aluminiumfilter von 0,015 mm Dicke erhält man $\mu_{\text{Luft}} = 0,0646$. Bei der Kammer III mit $T = 34,2$ cm wird $T_{\text{eff}} = 13,8$ cm. Mit der Eintrittsblende von $0,77 \text{ cm}^2$ ergibt dann das effektive Kammervolumen $0,77 \cdot 13,8 = 10,6 \text{ cm}^3$ ²⁾. Die Ionisationskammer mit angeschlossenem Elektro-

²⁾ In Wirklichkeit ist dieses Volumen nicht zylindrisch, wie bei der Berechnung angenommen, sondern ein Kegelstumpf. Für die Messung der Ionisation ist es aber belanglos, ob die Strahlung in der Kammer wirklich im Zylindervolumen bleibt, oder sich nach dem Quadratgesetz ausdehnt, sofern nur die seitliche Kammerwand nicht von der Strahlung getroffen wird. Eine zu enge Kammer, bei der dies der Fall ist, liefert einen zu kleinen Wert des Ionisationsstroms.

¹⁾ Die Streuung kann im benutzten Spektralbereich vernachlässigt werden.

meter und Zuleitung hatte eine Kapazität von 15,5 cm¹). Der Ionisationsstrom wurde aus der Entladezeit Δt des Einfadenelektrometers mit den üblichen Korrekturen zwischen einer Spannung von 1045—835 V, also bei einem Spannungsabfall von 210 V gemessen. Die pro sec/pro Volumeneinheit entladene Elektrizitätsmenge ist dann in abs. elektrostatischen Einheiten

$$\frac{AQ}{\Delta t} \cdot \frac{1}{v_{\text{eff}}} = 15,5 \cdot \frac{210}{300} \frac{1}{10,6} \cdot \frac{1}{\Delta t} = 1,024 \frac{1}{\Delta t}$$

Für $1/\Delta t$ ergab sich als Mittel aus 10 Messungen 0,0620. Berücksichtigt man noch die Durchlässigkeit des als Eintrittsfenster dienenden Cellophanblattes, die für die verwendete Strahlung zu 82,2% bestimmt wurde, so erhält man schliesslich für die Dosisleistung

$$D = 1,024 \cdot \frac{0,0620}{0,822} = 0,0772 \text{ r/sec.}$$

Der angegebene Wert für $1/\Delta t$ bezog sich dabei auf einen Röhrenstrom von 10 mA. Bei 50 mA würde man eine Minutendosis von

23,2 r/min

erhalten²).

Für die Kammer II mit dem kleineren Durchmesser (6 cm) und der Tiefe $T = 30,8$ cm erhält man mit $\mu = 0,0646$ eine effektive Kammertiefe von 13,4 cm und als effektives Volumen 10,3 cm. Die Dosisleistung wird demnach bei einer Kapazität von 14,3 cm

$$D = 14,3 \cdot \frac{210}{300} \frac{1}{10,3} \cdot \frac{1}{\Delta t} = 0,972 \cdot \frac{1}{\Delta t}$$

und mit Berücksichtigung der von 1 verschiedenen Durchlässigkeit des Eintrittsfensters

$$D = \frac{0,972}{0,822} \cdot \frac{1}{\Delta t} = 1,182 \cdot \frac{1}{\Delta t}$$

für $1/\Delta t$ ergab sich wiederum auf einen Anodenstrom von 10 mA reduziert 0,0604 1/sec. Also wird die Dosisleistung

$$D = 1,182 \cdot 0,0604 = 0,0713 \text{ r/sec.}$$

¹) Die genaue Kapazitätsmessung von Elektrometern lässt sich sehr bequem mit Hilfe des Wulffschen Zylinderkondensators mit variabler Kapazität durchführen. Näheres darüber bei WULF, Die Fadenelektrometer, Verlag Dümmler, Bonn und Berlin, 1933.

²) Die Umrechnung der Dosiswerte auf andere Stromstärken ist möglich, da zwischn Stromstärke und Dosis Proportionalität besteht, wenn die übrigen Bedingungen, wie z. B. die Spannung und ihr zeitlicher Verlauf konstant bleiben.

Für 50 mA erhält man endlich die Minutendosis

$21,4 \text{ r/min}$

Also einen Wert, der etwas kleiner ist als bei der weiten Kammer, was nach oben Gesagtem verständlich ist.

Zuletzt wurde noch die Flachkammer (Kammer I) mit der Kammer III verglichen. Für diesen Zweck wurde die ungefilterte härtere Strahlung von 4000 V verwendet, da die Empfindlichkeit der Kleinkammer für die weniger intensive gefilterte Strahlung etwas zu klein war. Für einen Luftabsorptionskoeffizienten von $\mu = 0,0534$ ergab sich die effektive Kammertiefe zu 0,825 cm, während die geometrische Kammertiefe 0,85 cm betrug (die beiden Grössen sind hier praktisch gleich) und schliesslich als Minutendosis bei 50 mA rund 106 r/min, während die Kammer III unter denselben Bedingungen 77 r/min ergab. Die Übereinstimmung ist demnach viel weniger gut, was schon nach der sehr grossen Streuung der $1/\Delta t$ -Werte zu erwarten war.

Zum Schluss muss noch auf eine weitere Fehlermöglichkeit hingewiesen werden. WYCKOFF und RIVERS bemerken in einer Arbeit über die Einwirkung weicher Strahlen (12 kV Spitzenspannung) auf Bakterien, dass man in der Ionisationskammer nur sehr schmale Strahlbüschel verwenden dürfe, da man sonst bei der grossen Ionisationsdichte weicher Strahlen keinen Sättigungsstrom erhalte. Durch Auflegen verschiedener Blenden auf das Eintrittsfenster der Ionisationskammer konnte ich indessen feststellen, dass bei der relativ hohen Spannung von rund 1000 Volt an der Auffangelektrode der Ionisationskammer kein merklicher Blendeneinfluss auf die Messung zustande kam, indem die $1/\Delta t$ -Werte dem Blendenquerschnitt leidlich proportional waren. Die kleinste Blende hatte dabei einen Durchmesser von 1 mm und die grösste (Austrittsfenster der Röntgen-Röhre) einen solchen von 9,9 mm. Sehr genau lässt sich die Messung wegen der etwas ungleichmässigen Intensitätsverteilung über den Querschnitt des Röhrenfensters nicht durchführen.

Versuche mit Kolibazillen.

Um die Zählmethode auszuprobieren und auch sonst die nötigen Erfahrungen mit der Behandlung der Bakterien zu erhalten, wurden zuerst einige Vorversuche an einem gut untersuchten Objekt, *Bac. coli*, mit einer normalen Diagnostikröhre durchgeführt. Diese wurde mit einer Spannung von rund 20 kV und einer Stromstärke

von 4,5 mA betrieben. In 40 cm Abstand vom Brennfleck der Röhre wurde mit einem Siemensdosimeter mit Fingerhutkammer eine Minutendosis von 44 r bei ungefilterter Strahlung und eine solche von 13 r bei Einschaltung eines 0,5 mm dicken Al-Filters gemessen.

Eine Anzahl Kulturen, die mit der oben erwähnten Zerstäubungsmethode hergestellt worden waren, wurden mit verschiedenen Expositionszeiten bestrahlt und nach Entwicklung im Brutofen ausgezählt. In Fig. 6 sind einige der erhaltenen Kurven zusammen-

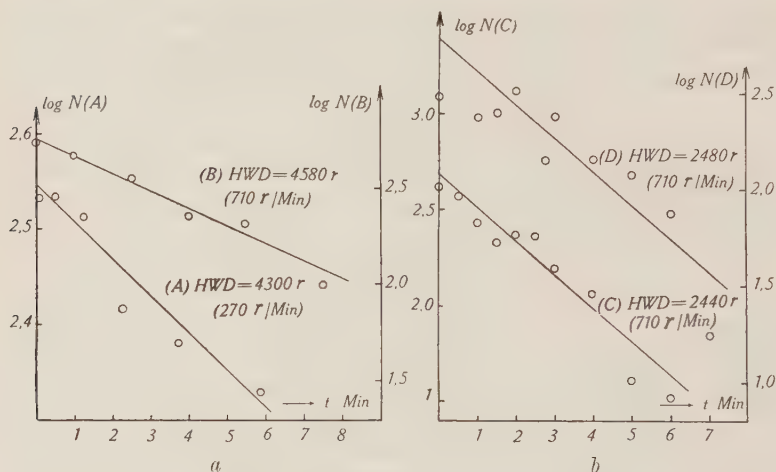


Fig. 6.

Logarithmische Schädigungskurven von *Bac. coli*, erhalten mit Philips Diagnostikröhre, Spannung ca. 20 kV.

gestellt. Dabei sei noch bemerkt, dass bei diesen orientierenden Versuchen jeweils die ganze Agarplatte bestrahlt wurde und nur eine oder mehrere unbestrahlte Proben als Kontrolle benutzt wurden. Bei späteren Arbeiten mit überweichen Strahlen wurde, wie eingangs erwähnt, nur ein kleiner Kreis in der Mitte bestrahlt und für jede Probe die Kontroll-Zählung am Rande ausgeführt. Dadurch werden Unregelmässigkeiten in der „Aussaat“ berücksichtigt. In den Kurven ist einfach der Logarithmus der gefundenen Kolonienzahl als Funktion der Bestrahlungszeit dargestellt. Die Kurven darf man wohl unter Berücksichtigung der grossen Streuung, die meist bei strahlenbiologischen Messungen auftritt und im Hinblick auf die noch unvollkommene Versuchstechnik als gerade ansehen, d. h. die Schädigung erfolgt nach einem einfachen Exponential-

gesetzt, in Übereinstimmung mit den bisherigen Befunden¹⁾. Aus der Steigung der Geraden

$$\log N = \text{konst} - v \cdot D$$

lässt sich leicht die Halbwertsdosis $D_{1/2} = 0,693 \cdot v$ ausrechnen, und ebenso die mittlere Letaldosis, d. h. diejenige Dosis, bei der die Zahl der Überlebenden noch $1/e$ der ursprünglich Vorhandenen beträgt. Aus den in Fig. 6 wiedergegebenen Kurven ergaben sich für die HWD die Werte 4300 und 4580 r für die Kurven A und B , 2440 und 2480 r für die Kurven C und D . Die entsprechenden Letaldosen sind 6200, 6600, 3520 und 3580 r . WICKOFF²⁾ findet bei 0,71 Å den Wert 4650 r , also einen Wert von derselben Größenordnung.

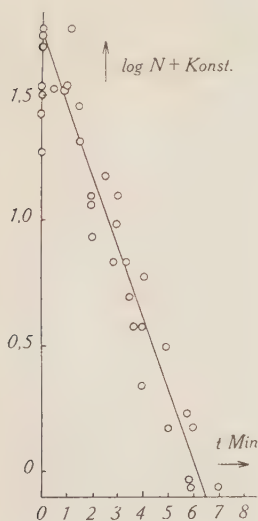


Fig. 7.

Logarithmische Schädigungskurven von *Bac. coli* mit Al K-Strahlung.

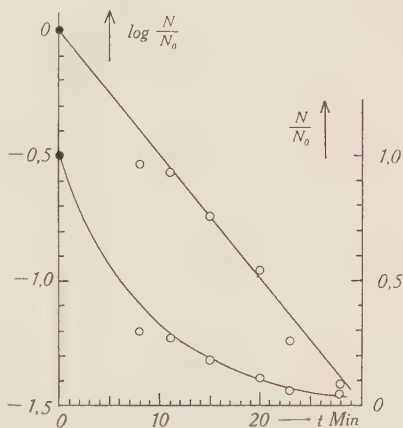


Fig. 8.

Die ersten Messungen, die ich auf dieselbe Weise mit der Weichstrahlröhre aufnahm, sind in Fig. 7 eingetragen. Dabei wurden zwecks graphischen Ausgleichs zuerst die den einzelnen Messreihen entsprechenden Punkte auf Millimeterpapier eingetragen und dann die betreffenden Punktfolgen soweit in der Ordinatenrichtung gegeneinander verschoben, dass sie möglichst nahe bei einer Geraden

¹⁾ P. JORDAN, Strahlenbiologie der Bakterien, Experiment und Theorie Protoplasma **32**, S. 464 (1939).

²⁾ R. W. G. WICKOFF, The killing of certain bacteria by X-rays. Journal of Exp. Med. **52**, 769 (1930). — R. W. G. WICKOFF, The killing of colon bacilli by X-rays of different wave-lengths, Journal of Exp. Med. **52**, 435 (1930). Siehe auch P. JORDAN, loc. cit.

lagen. Aus der Steigung der Geraden erhält man eine Halbwertszeit von ca. 1 Minute. Später ausgeführte Messungen ergaben unter denselben Bedingungen eine Minutendosis von rund $28 r^3$ und demnach eine mittlere Letaldosis von $44 r$, also einen Wert, der ca. 200mal kleiner ist als der in der Literatur angegebene Wert von $8800 r$ für $\lambda = 3,98 \text{ \AA}$ (L-Strahlung von Silber). Für die von mir benutzte Al-K-Strahlung ($\lambda = 8,33 \text{ \AA}$) sollte der Wert aus der Wellenlängenabhängigkeit extrapoliert sogar rund $15000 r$ betragen. Auch wenn man bedenkt, dass die obige Dosisangabe nur der Grössenordnung nach richtig sein mag (die Ergiebigkeit der Röhren kann sich bis zu einem Faktor 2—3 ändern), ist der Unterschied nicht durch einen Fehler in der Dosisbestimmung zu erklären.

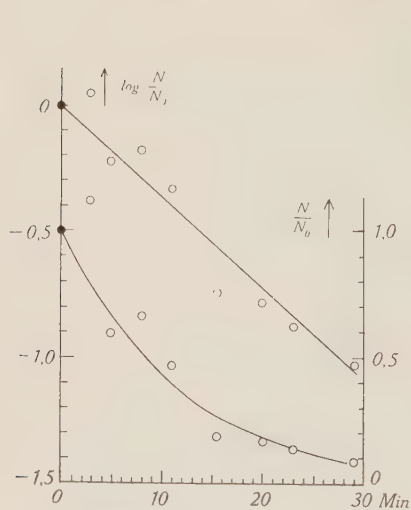


Fig. 9.

Logarithmische Schädigungskurven von *B. coli* mit Al K-Strahlung.

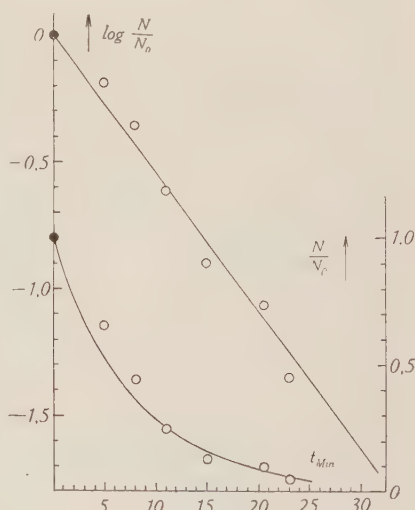


Fig. 10.

Später, als die Messmethodik besser ausgearbeitet, und auch für die Absolutbestimmung der Dosis die nötigen Einrichtungen vorhanden waren, wurden die Versuche mit *Bac. coli* wieder aufgenommen, wobei im allgemeinen wieder Exponentialkurven erhalten wurden, wie die Figg. 8, 9 und 10 zeigen. Überraschenderweise ergaben sich aber bedeutend grössere mittlere Letaldosen von 416—682 r . In zwei Fällen wurden sogar mittlere Letaldosen von 2060 und 2700 r gefunden (Figg. 11a und 11b). In diesen Fällen

³ Der zugrundegelegte Wert von $23,2 r/\text{min}$ (S. 0) muss noch durch die Durchlässigkeit des bei den ersten Versuchen nicht vorhandenen Cellophanfensters dividiert werden.

waren allerdings die Kurven keine Exponentialkurven mehr, sondern entsprachen eher einem Mehrtreffertypus. Ein Versuch, einzelne Formen mit verschiedenen Eigenschaften herauszuzüchten, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Es ist denkbar, dass es sich bei den letztgenannten Kurven um die von LEA, HAINES und COULSON¹⁾ beobachteten Langformen handelt, deren Entstehen sie unter

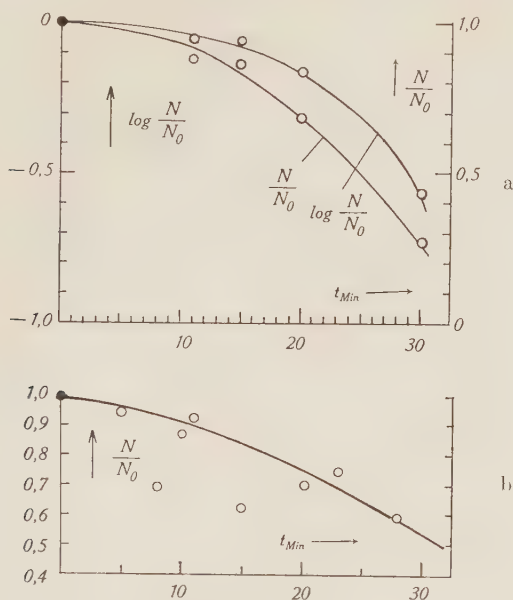


Fig. 11a, 11b.

Beispiele von Schädigungskurven, die vom Exponentiellen Verlauf abweichen.

dem Einfluss von γ -Strahlen beobachtet haben, und bei denen sie ebenfalls eine Schädigungskurve vom Mehrtreffertypus feststellen konnten.

Auf alle Fälle scheint es mir bemerkenswert, dass bei den Koli-bazillen so grosse Unterschiede in der Strahlenempfindlichkeit auftreten können. Die Abweichung meiner späteren Messungen gegenüber den früheren wäre noch zu verstehen, da das später benutzte Material nicht von derselben Quelle stammte. Auch waren die früher benutzten Kulturen nicht aus einem Einzelindividuum gezüchtet, wie das später immer gemacht wurde. Aber die frappante Wellenlängenabhängigkeit des früheren Materials scheint mir doch von

¹⁾ LEA, HAINES und COULSON, The action of radiations on bacteria.. Proc. Roy. Soc. (B), **123**, S. 1 (1937).

Bedeutung, besonders, da sie im umgekehrten Sinn verläuft, wie in der Zusammenstellung der Resultate bei JORDAN²⁾ und mit der dort gegebenen Theorie des Sättigungseffektes, die eine Zunahme der mittleren Letaldosis mit der steigenden Wellenlänge fordert, im Widerspruch steht.

Versuche mit *Bacillus proteus*.

Die Resultate dieser Bestrahlungsversuche mit der Al-K-Strahlung sind in Fig. 12 eingetragen. Die Messpunkte streuen bei dieser Bakterienart besonders stark, die Kolonien sind auch i. A. schwer auszuzählen, da die Nährgelatine in der Umgebung der Kolonien

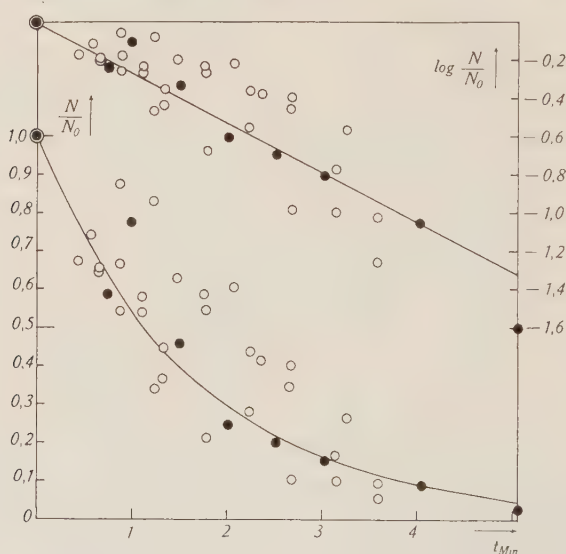


Fig. 12.

Schädigungskurven von *Bac. proteus*. Al-K-Strahlung.

sich leicht verflüssigt, wodurch sich die Kolonien leicht ausbreiten und Tochterkolonien erzeugen können. Die untere Kurve gibt die relative Zahl der Überlebenden und die obere Kurve den Logarithmus davon wieder. Eine besonders zuverlässige Messreihe ist durch gefüllte Kreise hervorgehoben. Trotz der grossen Streuung kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf einen Eintreffervorgang im Sinne der Treffertheorie schliessen.

²⁾ P. JORDAN, loc. cit.

Versuche mit *Bacillus pyocyaneus*.

In bezug auf die ursprünglich beabsichtigten Versuche und zur Kontrolle der Holweck'schen Angaben wurden diese Bakterien etwas eingehender untersucht, und zwar mit verschiedenen Strahlenarten. Fig. 13 zeigt die Resultate einiger Messreihen mit einer Anodenspannung von 4100 V und einem Austrittsfenster von 0,015 mm Aluminiumfolie, also für die annähernd monochromatische K-Strahlung des Aluminiums. Aus der oberen Kurve, die

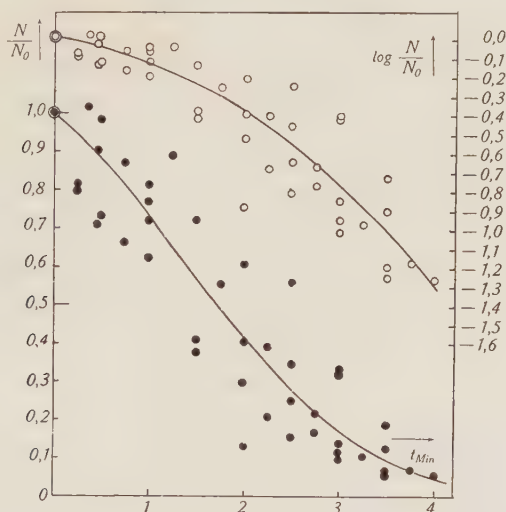


Fig. 13.

Schädigungskurve von *Bac. pyocyaneus*. Al-K-Strahlung.

wieder den Log. der Anzahl der Überlebenden darstellt, kann man mit Sicherheit auf einen Mehrtreffervorgang schliessen, in Übereinstimmung mit dem Holweck'schen Befund¹⁾. Ersetzt man das Aluminiumfenster der Röhre durch ein Cellophanfenster (Dicke 0,028 mm), so erhält man bei der annähernd gleichen Anodenspannung von 4000 V einen Eintreffervorgang, wie aus den in Fig. 14 dargestellten Messreihen hervorgeht. Da durch Weglassen des Selektivfilters aus dem Anodenmaterial die Härte der Strahlung *genommen* hat, stimmt auch dieser Befund qualitativ mit den Holweck'schen Angaben überein, wo für die härtere Silber-L-Strahlung (4,15—3,67 Å, 2980—3360 eV) ebenfalls eine Eintrefferkurve gefunden wurde. Eine weitere Mess-Serie mit der ungefilterten Alumi-

¹⁾ loc. cit.

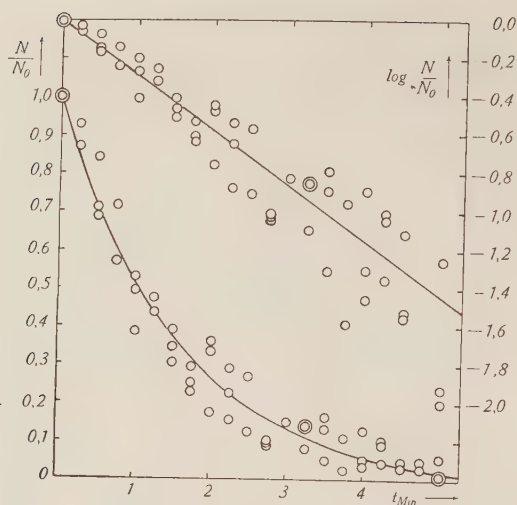


Fig. 14.

Schädigungskurve von Bac. Pyocyaneus. Ungefilterte Aluminiumstrahlung von 4000 V.

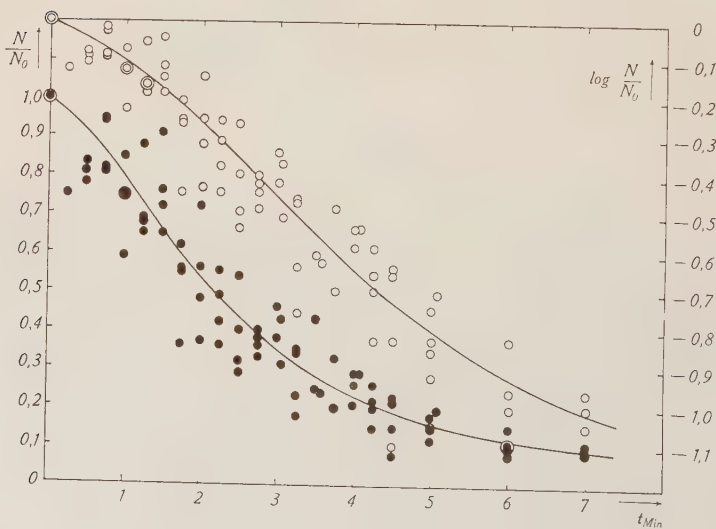


Fig. 15.

Schädigungskurve von Bac. pyocyaneus. Ungefilterte Aluminiumstrahlung von 3000 V.

nium-Strahlung, aber mit einer Anodenspannung von 3000 Volt, ist in Fig. 15 wiedergegeben. Wie die obere logarithmische Kurve zeigt, liegt hier wieder ein Mehrtreffervorgang vor, der aber etwas weniger ausgeprägt ist als bei der monochromatischen gefilterten Al-Strahlung, d. h. die Trefferzahl dürfte kleiner sein. Von einer eingehenden mathematischen Analyse der Kurven wurde vorläufig abgesehen.

Versuch eines direkten Beweises der Treffertheorie der Röntgenschädigung.

Deutet man die bei der Röntgen-Schädigung der Bakterien erhaltenen Resultate nach der Treffertheorie, so erhält man für die meisten Bakterienarten sogenannte Eintreffervorgänge, d. h. die Zahl der überlebenden Individuen als Funktion der angewandten Dosis aufgetragen, ergibt eine Exponentialkurve. Eine Ausnahme von dieser Regel fand, wie schon eingangs erwähnt, HOLWECK¹⁾ bei *Bac. pyocyaneus*, indem er bei der härteren Silber L-Strahlung ($\lambda \cong 4 \text{ \AA}$) noch eine Exponentialkurve erhielt, während bei der weicheren Al K-Strahlung ($\lambda \cong 8 \text{ \AA}$) eine Kurve mit Wendepunkt herauskam, die nach Angabe des Verfassers einer 4-Trefferkurve entspricht. Wenn nun die Interpretation der Kurven richtig ist, d. h. wenn die Treffertheorie stimmt, so sollten wenigstens bei homogener, d. h. praktisch monochromatischer Strahlung nur Kurven mit ganzzahliger Trefferzahl vorkommen. Wenn es demnach möglich wäre, bei gleichbleibender Dosis die Wellenlänge der Strahlen kontinuierlich zu ändern, und so für verschiedene Wellenlängen die relative Anzahl der ungeschädigten Individuen festzustellen, so müsste die so entstandene Schädigungskurve, wir wollen sie *Isodosenkurve* nennen, einen treppenartigen Verlauf zeigen. Erhielte man in der Tat eine solche Treppenkurve, so wäre dies ein direkter Beweis dafür, dass die Röntgenschädigung einer in diesem Falle kleinen ganzen Zahl von Elementarprozessen etwa Ionisierungen zuzuschreiben wäre, d. h. dass die Treffertheorie zu Recht bestünde.

Leider lässt sich das Experiment nicht in dieser Idealform durchführen, da man keine monochromatischen Röntgenstrahlen mit kontinuierlich variabler Wellenlänge in genügender Intensität herstellen kann. Ich habe mich deshalb begnügt, die praktisch ungefilterte Strahlung einer Silberanode — wenn man von der geringen Filterwirkung des als Cellophan dienenden Austrittsfensters absieht — durch Variation der Anodenspannung in ihrer Härte zu

¹⁾ F. M. HOLWECK, loc. cit.

variieren. Leider ist nun die spektrale Intensitätsverteilung in dem von mir benutzten Spannungsbereich von 2500—4700 Volt nicht genau bekannt. Die Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung lässt sich zwar nach empirischen Formeln berechnen, um aber den Schwerpunkt der spektralen Energieverteilung in seiner Abhängigkeit von der Anodenspannung zu finden, müsste man für jede Spannung den Anteil der charakteristischen Strahlung im Verhältnis zum Anteil der Bremsstrahlung kennen, was nicht der Fall ist.

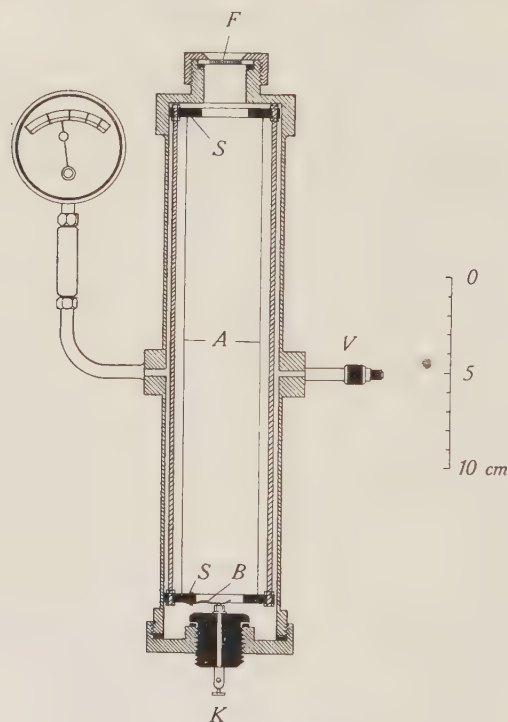


Fig. 16.

Druckkammer für wellenlängenunabhängige Dosismessung.

Dazu kommt noch eine weitere Schwierigkeit. Da man es nicht mit monochromatischer Strahlung, sondern mit einem Strahlungsgemisch zu tun hat, könnte bei einer bestimmten spektralen Energieverteilung der Fall eintreten, dass z. B. ein Individuum nacheinander zuerst von einem weichen und dann von einem harten Quant wirksam getroffen wird oder umgekehrt oder mit geringerer Wahrscheinlichkeit nur von harten oder nur von weichen Quanten geschädigt wird; d. h. es könnten Mischeffekte eintreten, wodurch

die Möglichkeit der oben angedeuteten Schlussfolgerung in Frage gestellt wird. Auf alle Fälle darf man aus einem negativen Resultat der angedeuteten Versuche keine Schlussfolgerung ziehen.

Um den Versuch praktisch durchführen zu können, muss man bei Variation der Anodenspannung die Expositionszeiten so wählen, dass die mit einer wellenlängenunabhängigen Ionisationskammer gemessene Dosis konstant bleibt.

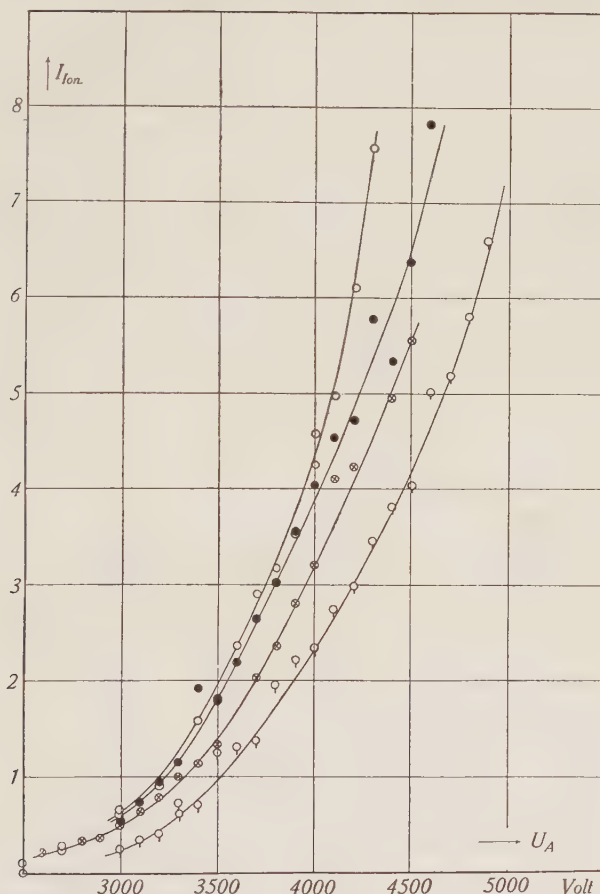


Fig. 17.

Mit der Druckkammer gemessene Ionisationsströme in Abhängigkeit von der Röhrenspannung.

Nach WILHELMY¹⁾ erhält man eine annähernde Wellenlängen-unabhängigkeit, wenn die Kammer die gesamte einfallende Strah-

¹⁾ E. WILHELMY, loc. cit.

lung absorbiert. Für diese Versuche wurde deshalb eine Druckkammer gebaut, die in Fig. 16 im Schnitt dargestellt ist. Ihre Tiefe beträgt 28,7 cm. Das aus Cellophan von 0,028 mm Dicke bestehende Eintrittsfenster F wird von einer durchlöchernten Leichtmetallscheibe gestützt, um den Überdruck von 2 Atmosphären auszuhalten. Die Innenelektrode besteht aus zwei dünnen Al-Drähten A , die zwischen zwei Scheiben S aus Cibanit ausgespannt und über die Blattfeder B an die ebenfalls mit Cibanit isolierte Klemme K angeschlossen sind. Die beiden Cibanitscheiben werden durch zwei Leichtmetallstangen im gewünschten Abstand gehalten. Zum Aufpumpen dient das Fahrradventil V . Die Messung geschah wiederum mit dem Einfadenelektrometer ohne Hilfsspannung, indem Klemme K mit dem Elektrometerfaden und das Kammergehäuse mit dem Elektrometergehäuse und den Ablenkplatten gemeinsam an Erde gelegt wurden. Zum Zwecke der Absolutbestimmung ist diese Kammerart nicht sehr geeignet, da der wirksame Querschnitt des Eintrittsfensters wegen der feinen Kanäle von 0,6 mm Durchmesser stark von der Richtung der einfallenden Strahlen abhängt. Die Druckkammer wurde deshalb nur zur Feststellung der Abhängigkeit der Dosis von der Röhrenspannung verwendet.

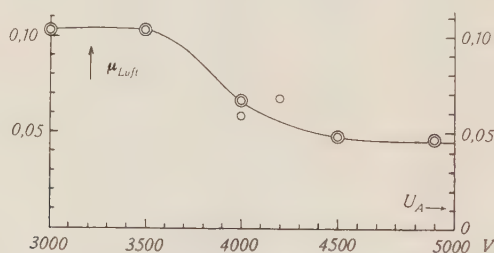


Fig. 18.

Luftabsorption der ungefilterten Silberstrahlung in Abhängigkeit von der Röhrenspannung.

Das Resultat einiger Messungen mit Silberanode und Cellophanfenster ohne sonstige Filter zeigt Fig. 17. Als Abszisse ist dabei die elektrostatisch gemessene Röhrenspannung (Effektivwert) und als Ordinate der Ionisationsstrom in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Da sich die Kurven in ihrem mittleren Bereich nur um einen konstanten Faktor unterscheiden, wurde die am zuverlässigsten gemessene oberste Kurve als Normalkurve für die Berechnung der Expositionszeiten gewählt. Um die eigentliche Dosiskurve zu erhalten, muss man noch die Ordinatenwerte mit den ebenfalls wellenlängen- bzw. spannungsabhängigen Absorptionskoeffizienten

μ der Luft oder der ebenfalls nur um einen Faktor davon verschiedenen Cellophanabsorption multiplizieren. Die durch Division der Cellophanabsorption mit 1068 erhaltenen Luftabsorptionskoeffizienten sind in der Kurve Fig. 18 dargestellt. Die doppelten Kreise entsprechen dabei den zuverlässigsten Werten, bei denen die logarithmischen Durchlässigkeitswerte als Funktion der Schichtdicke (Blattzahl) aufgetragen eine Gerade ergab. Als Endresultat wurden beispielsweise die in Tabelle 1 aufgeführten Expositionszeiten, die bis auf einen geeignet gewählten Faktor den Dosisleistungen umgekehrt proportional sind, verwendet.

Tabelle der Expositionszeiten.

Röhrenspannung	Zeit sec.	Röhrenspannung	Zeit sec.
3000 V	595	3900 V	136
3100	473	4000	128
3200	383	4100	122
3300	332	4200	122
3400	269	4300	116
3500	217	4400	112
3600	178	4500	103
3700	173	4600	97
3800	142	4700	89

In dieser Richtung wurden nun mit *Bac. pyocyaneus* einige Versuche angestellt. Das Resultat von 3 zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Messreihen ist in Fig. 19 zusammengestellt. Die mit

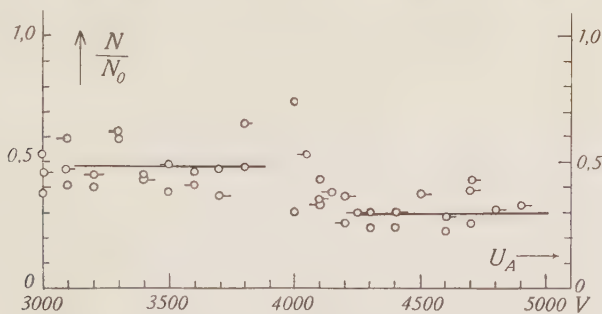


Fig. 19.

Strahlenschädigung von *Bac. pyocyaneus* in Abhängigkeit von der Röhrenspannung bei konstanter Dosis.

○ und mit ◌— bezeichneten Punkte entsprechen 2 Versuchsreihen mit den in obiger Tabelle aufgeführten Expositionszeiten. Die mit

—○ bezeichneten Punkte sind zeitlich früher mit etwas abweichenden Expositionsdauern aufgenommen worden. Die μ -Kurve als Funktion der Spannung war zu der Zeit noch nicht ganz sicher gestellt. Trotzdem die Punkte sehr stark streuen, hat man den Eindruck, dass bei einem Spannungswert von $U_A \approx 4000$ V eine Sprungstelle vorhanden ist. Eine andere ältere Messreihe, und zwar die erste, die gemacht wurde, und deren Expositionsdauern etwas

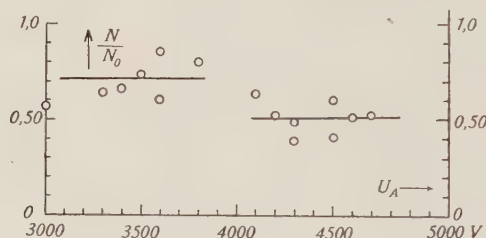


Fig. 20.

Strahlenschädigung von *Bac. pyocyaneus* in Abhängigkeit von der Röhrenspannung bei konstanter Dosis.

grösser waren, zeigt ebenfalls den gleichen Sprung bei 4000 V (Fig. 20). Als dann nach einem Röhrendefekt die Silberanode frisch gereinigt werden musste, erhielt ich zuerst horizontale Kurven ohne den Sprung bei 400 V. Ein Beispiel davon zeigt Fig. 21. Später

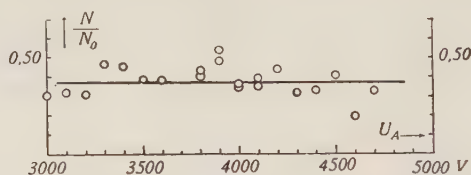


Fig. 21.

Strahlenschädigung von *Bac. pyocyaneus* in Abhängigkeit von der Röhrenspannung bei konstanter Dosis.

ergab sich nochmals eine Kurve, die wieder eine Andeutung eines Sprunges bei 4000 V aufwies. Es ist denkbar, dass diese Erscheinung mit einer durch die Reinigung der Anode zusätzlich verursachten spektralen Intensitätsverteilung zusammenhängt, die dann nach längerem Gebrauch der Röhre durch einen dünnen Wolframniederschlag wieder rückgängig gemacht wurde. Zusammenfassend kann man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sagen, dass bei gleicher Dosis aber mit veränderlicher Röhrenspannung und deshalb mit veränderlicher Energieverteilung die Schädigungsrate ent-

weder konstant bleibt oder von einer bestimmten Röhrenspannung an sprunghaft auf einen anderen, kleineren Wert übergeht.

Immerhin scheinen mir die erhaltenen Resultate wegen der erwähnten prinzipiellen Schwierigkeiten und nicht zuletzt infolge der grossen Streuung der Messpunkte noch wenig sicher. Auf alle Fälle wäre es empfehlenswert, die Versuche mit einem grösseren Spannungsbereich und mit einem Anodenmaterial zu wiederholen, dessen charakteristische Strahlung ausserhalb des benutzten Spannungsbereiches liegt, so dass man es im wesentlichen nur mit der Bremsstrahlung zu tun hat.

Man könnte auch daran denken, solche Versuche mit Protozoen anzustellen, die sehr hohe Trefferzahlen aufweisen. Bei der geringen Genauigkeit der Messungen ist aber dort kein solcher Effekt zu erwarten, da die einzelnen Treppenstufen z. B. bei $n = 49$ viel zu klein wären, um als solche erkannt zu werden.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. ARTHUS, Frau Dr. FRANCONI, Herrn Dr. ROGGO und Frl. MORIGGI vom Kant. Hygiene-Institut Freiburg meinen aufrichtigen Dank für ihr Entgegenkommen bei der Herstellung der Bakterienkulturen aussprechen.

Freiburg (Schweiz), Physikalisches Institut der Universität.

Beitrag zur Struktur der Ozon-Huggins-Bande

von D. Melcher.

(6. I. 1945.)

Zusammenfassung. In der nachfolgenden Arbeit wurde das Hugginsbandensystem des Ozons ausgemessen, die Messresultate mit denjenigen von CHALONGE aus dem Jahre 1933 verglichen und die Anwendbarkeit einer von KONDRATJEW angegebenen Formel auf jetzige und frühere Messungen geprüft.

I. Einleitung.

Das Huggins'sche Bandensystem¹⁾ des Ozons, welches zwischen 3050 Å und 3400 Å liegt, war zuletzt von CHALONGE und LEFEBRE²⁾ ausgemessen und über die ursprüngliche Ausdehnung bis 3600 Å verfolgt worden. Es enthält ca. 60 zu demselben Elektronenzustand gehörige Vibrationsniveaus. Der Absorptionskoeffizient der Bandenmaximas beträgt bei 3205 Å = 0,330 und nimmt gegen längere Wellen stark ab ($\alpha_{3520 \text{ Å}} = 0,008$). Das Beer'sche Gesetz ist im ganzen Bereiche gültig, dagegen zeigen sowohl die Absorptionsminima als auch die Bandenkanten starke Temperaturabhängigkeit³⁾.

KONDRATJEW machte 1932⁴⁾ auf Grund seiner Messungen einen Ansatz, mit dem er die Absorptionskanten des ganzen Bandenbereiches erfasste. Dieser wurde auf Grund von neuen, im Detail nicht veröffentlichten Messungen im Jahre 1936 abgeändert⁵⁾ und lautet in dieser Fassung folgendermassen:

$$\begin{aligned} \nu = & 28447 + 636,3 \nu_1' - 16,0 \nu_1'^2 - 0,33 \nu_1'^3 + 351,7 \nu_2' - 4,5 \nu_2'^2 \\ & - 0,17 \nu_2'^3 - 12,0 \nu_1' \nu_2' - 1,5 \nu_1'^2 \nu_2' - 0,5 \nu_1' \nu_2'^2 - (1058 \nu'' \\ & - 11,5 \nu''^2). \end{aligned}$$

ν_1' und ν_2' bedeuten darin die Quantenzahlen zweier symmetrischer Schwingungen (ν, s) und (δ, s). Das Fehlen der asymmetrischen Schwingung (ν, a) beruht auf einer von HERZBERG und TELLER⁶⁾

¹⁾ O. HUGGINS, Proc. Roy. Soc. **48**, (1890), 216.

²⁾ D. CHALONGE & M. LEFEBRE, C.R. **197** (1933), 444.

³⁾ D. BARBIER & D. CHALONGE, Ann. de Phys., 11. Serie, **17** (1942), 272.

⁴⁾ V. KONDRATJEW, Phys. Z. d. Sowjetunion **1** (1932), 471.

⁵⁾ A. JAKOLEWA & V. KONDRATJEW, Phys. Z. d. Sowjetunion **9** (1936), 106.

⁶⁾ G. HERZBERG & E. TELLER, Z. f. physikal. Chemie, **21** (1933), 410.

stammenden Betrachtung über das Prinzip v. FRANK und CONDON. ν'' ist die Quantenzahl einer angeregten Schwingung des Moleküls im Elektronengrundzustande, deren Frequenz angenähert gleich der im Ultra-rot gemessenen Grundschiwingung $\nu(s) = 1037 \text{ cm}^{-1}$ st.

Nach den von JAKOLEWA und KONDRATJEW ausgeführten Überlegungen müssen die Dissoziationsprodukte der Hugginsbande aus einem O_2 -Molekül im Δ - und einem O-Atom im D-Zustand bestehen, während die Dissoziationsprodukte des O_3 -Moleküls des Grundzustandes sich im $^3\Sigma$ - bzw. ^3P -Zustande befinden. Betrachtet man diese Übergänge getrennt von einander, so ergibt sich:

- I. für das O-Atom: $^3\text{P} \rightarrow ^1\text{D}$
 II. für das O_2 -Molekül: $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$.

Gegenüber diesen Annahmen, die auf Grund der Energiegleichungen der Dissoziationsprodukte gewonnen wurden, ist zu bemerken, dass I der allgemein gültigen Auswahlregel für Schwingungsübergänge $\Delta S = 0$ und dass II den Auswahlregeln $\Delta S = 0$ und $\Delta A = 0, \pm 1$ widerspricht. (S = Spinquantenzahl, A = Elektronendrehimpulsquantenzahl in Richtung der Kernverbindungsline). Trotzdem können die genannten Übergänge reell sein, da die Absorptionskoeffizienten klein sind, also geringen Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechen. Für die obigen Ansätze I und II spricht ferner der Umstand, dass der verbotene $^3\text{P} \rightarrow ^1\text{D}$ -Übergang auch von MECKE¹⁾ in seiner Ozonzerfallstheorie (Dissoziation in der Hartley-bande) gefordert wird. Falls man also den metastabilen ^1D -Zustand als reell annimmt, genügt von den verfügbaren O_2 -Niveaus tatsächlich nur noch der verbotene $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$ -Übergang der Energiegleichung für die Dissoziationsgrenze der Hugginsbande.

II. Ausführung der Messung.

Die O_3 -Absorptionsbanden wurden auf dem Untergrunde des H-Kontinuums photographisch aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine H_2 -Lampe System ALMASY²⁾, als Spektralapparat ein HILGER E_3 mit einer Dispersion von ca. 17 \AA/mm . Die zur Erreichung von genügend starker Absorption notwendige Ozonschichtdicke wurde dadurch erreicht, dass das Ozon verflüssigt und dann in ein 70 cm langes, mit Quarzfenstern versehenes Absorptionsrohr verdampft wurde. Die Anlage der Ozonverflüssigung stimmte im

¹⁾ R. MECKE, Phys. Z. **33** (1932), 1.

²⁾ F. ALMASY, H.P.A. **X**, (1937), 471.

Prinzip mit der von BARBIER und CHALONGE¹⁾ angegebenen Anordnung überein. Die erreichte reduzierte Schichtdicke betrug 8,2 cm O₃. Die photographischen Platten wurden mit dem Mollschen Photometer ausphotometriert und die erhaltenen Diagramme (Fig. 1 und 2) ausgemessen. Die Genauigkeit der Bandenkantenmessungen beträgt $\pm 1 \text{ \AA} = \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

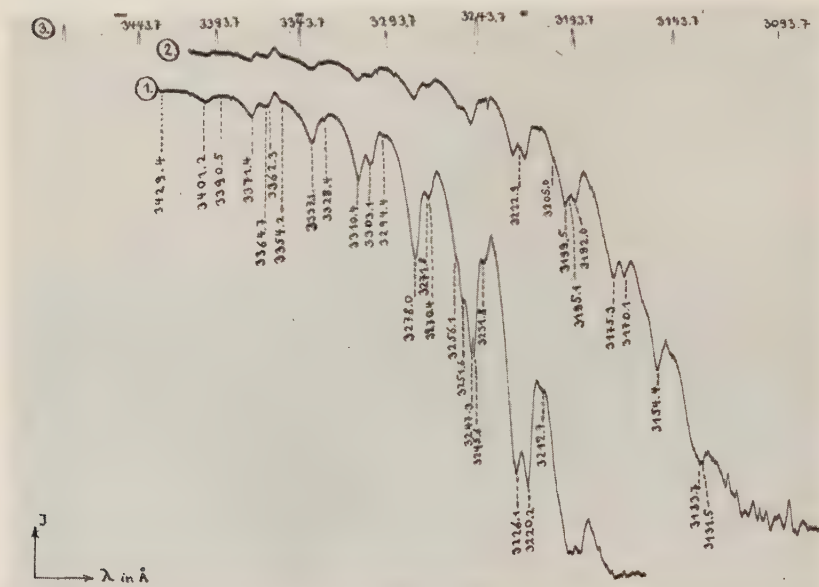


Fig. 1.

Beginn des Hartleykontinuums mit überlagerter Hugginsbande.

1. O₃-Schichtdicke ca. 8,2 cm
2. O₃-Schichtdicke ca. 4,1 cm
3. Eichskala.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen denjenigen von CHALONGE (l. c.) gegenübergestellt. Ausserdem wurden sie verglichen mit den aus der Formel von JAKOLEWA und KONDRATJEW sich ergebenden Kanten. Dabei sind für die oberen Schwingungsniveaus (ν') die Quantenzahlen 1 bis 8, für den Elektronengrundzustand (ν'') die Niveaus 0 und 1 berücksichtigt. In der Diskussion wird ferner Bezug genommen auf die älteren Messungen von KONDRATJEW (1932), die aber 1936 von diesem Autor selbst korrigiert wurden und deshalb in der veröffentlichten Form nur qualitativ zu einem Vergleich herangezogen werden dürfen.

¹⁾ BARBIER & CHALONGE, Journ. de Physique, Serie 8, I (1940), 217.

Chalonge		ν_1'	ν_2'	ν''	Theoret. Wert ν in cm^{-1}	Eigene Messungen ν in cm^{-1}
λ in \AA	ν in cm^{-1}					
3428,0	29163 ± 5	1	0	0	29067 ± 1	29057 ± 10
		3	0	1	29156	29251
		1	1	0	29400	29393
3395,0	29447	3	1	1	29452	
3389,5	29494	3	5	1	29496	29486
3380,5	29572	0	7	1	29583	
3376,5	29608					
3371,0	29656	2	0	0	29653	29653
3364,0	24718	1	2	0	29722	29712
3362,0	29736	3	2	1	29735	29734
3360,0	29753	0	4	0	29771	
3355,5	29793	2	4	1	29794	29805
3345,0	29887					
3337,5	29954	2	1	0	29969	29957
3332,0	30003	3	3	1	30005	
3329,0	30030	1	3	0	30032	30036
3322,0	30094	1	7	1	30085	
3319,0	30121					
3317,0	30139	5	0	1	30140	
3312,5	30180	4	2	1	30200	30179
3310,2	30201	3	0	0	30203	
3308,0	30221					
3304,0	30258	3	4	1	30269	30265
3301,0	30285	2	2	0	30276	
3295,0	30340	2	6	1	30335	20346
3293,0	30359	0	6	0	30358	
3291,0	30377					
3289,0	30396	5	1	1	30387	
3287,0	30414					
3282,0	30460	4	3	1	30445	
3279,0	30488	3	1	0	30499	30498
3275,0	30525					
3271,8	30555	6	0	1	30561	30555
3269,0	30582	2	3	0	30564	30567
3267,3	30597	1	5	0	30612	
3265,3	30616	5	2	1	30619	
3262,7	30640	0	7	0	30630	
3261,2	30655	4	4	1	30672	
3255,3	30710	4	0	0	30715	30703
						30745
3247,8	30781	3	2	0	30782	30786
3244,5	30812	3	6	1	30812	30802
3242,3	30833	2	4	0	30841	
3240,3	30852	2	8	1	30860	
3235,0	30903					
3232,5	30927					30934
3229,0	30960					
3226,5	30984	4	1	0	30988	30988
3222,7	31021	3	7	1	31018	31019
3220,3	31044	3	3	0	31051	31045
3215,0	31095	2	5	0	31103	
		1	7	0	31131	31122

Chalonge		ν_1'	ν_2'	ν''	Theoret. Wert ν in cm^{-1}	Eigene Messungen ν in cm^{-1}
λ in \AA	ν in cm^{-1}					
3205,8	31184 ± 5	5	0	0	31187 ± 1	31192 ± 10
3199,8	31243	4	2	0	31247	31245
3194,3	31296	8	0	1	31298	31289
		3	4	0	31305	31319
3185,5	31383	2	6	0	31381	31383
3182,5	31413	4	8	1	31401	
3180,0	31437	5	1	0	31434	
3178,5	31452	8	1	1	31459	
3175,7	31480	4	3	0	31491	31484
3170,3	31534	3	5	0	31543	31536
						31552
3163,5	31601	2	7	0	31609	
3161,2	31624	6	0	0	31617	
		5	8	0	31639	31632
3155,0	31686	8	3	1	31696	31694
		7	5	1	31707	31701
3149,3	31743					
3146,5	31772	8	4	1	31790	31781
						31805
		6	8	1	31809	31821
		7	7	1	31866	31861
3136,0	31878	5	3	0	31883	31876
3134,0	31899	2	8	0	31907	31896
3130,5	31934	4	5	0	31930	31940
3128,0	31960	7	0	1	31957	
						32002
3121,5	32027	6	2	0	32038	32049
3113,0	32114	4	6	0	32114	32114
3111,0	32135					
3109,0	32155					
3106,5	32181	7	1	0	32190	32174
3104,5	32202					
3102,0	32228	6	3	0	32222	32229
3098,5	32264	5	5	0	32262	
3096,0	32290	4	7	0	32296	32283
3089,5	32358	8	0	0	32344	32351
3085,5	32400	6	4	0	32405	32351
3081,0	32447	4	8	0	32448	
3076,0	32500	8	1	0	32505	

III. Diskussion der Ergebnisse.

Aus der vorliegenden Tabelle und den dazugehörigen Photometerdiagrammen können folgende Tatsachen entnommen werden:

1. Der grösste Teil der gefundenen Bandenkanten wird durch die Formel von KONDRATJEW innerhalb der Fehlergrenzen wiedergegeben.

2. Von den fünf Kanten, deren Werte theoretisch nicht vorausberechnet werden können, sind zwei (30745 und 30934 cm^{-1}) reell,

da je eine davon von KONDRATJEW bzw. von CHALONGE ebenfalls registriert wurde. Ihnen sind für ν_1' und ν_2' Quantenzahlen > 8 zuzuschreiben, was ihrer geringen Intensität entsprechen würde. Die Banden bei 31552 cm^{-1} , 31805 cm^{-1} und 32002 cm^{-1} sind wahrscheinlich ireell, da eine Bestätigung durch die genannten Autoren fehlt. Neben den genannten 5 Kanten treten noch solche auf, die wohl theoretisch errechenbar sind, aber einen ausserhalb

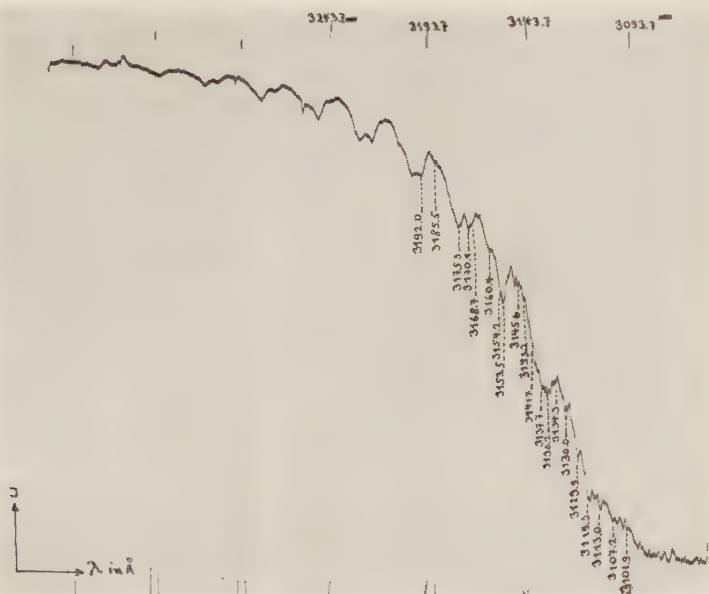


Fig. 2.

Beginn des Hartleykontinuums mit überlagerter Hugginbande.
O₃-Schichtdicke ca. 3,1 cm.

der Fehlergrenze liegenden Wert haben. Es sind dies die Kanten: 30703 cm^{-1} , 31319 cm^{-1} , 32174 cm^{-1} . Ihre Abweichungen vom theoretischen Wert beträgt 12, 14 und 16 cm^{-1} , während das durch die Fehlergrenzen überdeckte Intervall nur $\pm 11 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Alle drei werden entweder von CHALONGE oder KONDRATJEW angegeben, so dass anzunehmen ist, dass die jetzige Messung, infolge einer aussergewöhnlichen Unschärfe der Kante, mit einem Fehler $> + 10 \text{ cm}^{-1}$ behaftet sei.

3. Die Messgenauigkeits-Angabe von CHALONGE, $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$, scheint zu gross zu sein. Nur ein kleiner Teil seiner Banden wird innerhalb dieser Grenzen durch die berechneten Werte reproduziert.

4. Von den von CHALONGE angegebenen Bandenkanten können 14 nicht vorausberechnet werden. Davon sind 5 auch von KONDRATJEW, und von diesen 5 eine (30927 cm^{-1}) in der vorliegenden Arbeit reproduziert worden. Diesen 5 Kanten sind wahrscheinlich höhere Quantenzahlen zuzuordnen ($\nu' > 8$, $\nu'' > 1$). Die Realität der restlichen 9 Absorptionsmaxima ist fraglich.

5. Sämtliche in den Photometerdiagrammen stark hervortretenden Absorptionsstellen sind Übergänge aus einem Ausgangszustand, dessen Schwingungsquantenzahl $\nu'' = 0$ ist. Dies entspricht der relativ grossen Anzahl O_3 -Moleküle, die sich bei Zimmertemperatur im Grundzustand befinden.

Ich danke meinen verehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. EDGAR MEYER und Herrn Prof. Dr. K. ZUBER für das wohlwollende Interesse, das sie meiner Arbeit stets entgegenbrachten, sowie für viele wertvolle Ratschläge.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

Über die Charakteristik der Townsend-Entladung und deren Beeinflussung durch Bestrahlen der Kathode

von Ernst Meili.

(19. I. 1945.)

Bezeichnungen, Massseinheiten und Definitionen.

	Bezeichn.	Masseinh.
Spannung an den Elektroden	U	Volt
Stromdichte	i	Acm^{-2}
Fremdstromdichte	i_0	Acm^{-2}
Abstand von der Kathode	x	cm
Zeit	t	sek.
Druck	p	Tor
Schlagweite	d	cm
Druck \times Schlagweite ($\pi = p \cdot d$)	π	Tor \cdot cm
Feldstärke	E	Vcm^{-1}
Ionisierungskoeffizient der Elektronen (Zahl der durch ein Elektron pro cm in der Feldrichtung erzeugten Ionenpaare)	α	cm^{-1}
Koeffizient der pos. Oberflächenionisation (Zahl der an der Kathode losgelösten Elektronen pro auffallendes Ion)	γ	—
Zündspannung ohne Fremdstrom	U_0	Volt
Differenz Brennspannung-Zündspannung ($\Delta U = U - U_0$)	ΔU	Volt
Zündspannung mit Fremdstrom	U_z	Volt
Zündspannungsabsenkung ($\Delta U_z = U_z - U_0$)	ΔU_z	Volt
Zündstromdichte	i_z	Acm^{-2}
Neigung der Anfangscharakteristik ($\Delta U = -K_1 i$)	K_1	$\text{Vcm}^2 \text{A}^{-1}$
Konstante der Zündspannungsabsenkung ($\Delta U_z = -K_2 \sqrt{i_0}$)	K_2	$\text{Vcm} \text{A}^{-1/2}$
Konstante des Zündstromes ($i_z = K_3 \sqrt{i_0}$)	K_3	$\text{A}^{1/2} \text{cm}^{-1}$
Ionisierungsanstieg $\left(\mu = \frac{n_k(t+\tau)}{n_k(t)} \right)$; n_k = Zahl der die Kathode verlassenden Elektronen; τ = Dauer eines Ionisierungsspiels)	μ	
Elektronenanstieg ($n(x) = n(0) S(x)$; n = Zahl der Elektr.)	S	
Rückwirkung $\left(I = \frac{\mu}{S} \right)$	I	

Alle nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf den Fall ebener, paralleler Elektroden.

I. Theoretischer Teil.

1. Die Townsend'sche Theorie des Durchschlags und die Grenzen ihrer Gültigkeit.

Die Grundlage unserer Kenntnisse über den Durchschlagsvorgang einer Gasentladung bildet die Theorie von TOWNSEND⁶³): Ein von der Kathode zur Anode fliegendes Elektron vermehrt sich durch Stossionisation lawinenartig. Bezeichnen wir mit x den Abstand von der Kathode, mit α die Zahl der ionisierenden Zusammenstöße pro cm und mit n die Zahl der Elektronen/cm³, so gilt nach TOWNSEND unter der Annahme so kleiner Ströme, dass wir das Feld noch als homogen ansehen können, für die Neuerzeugung an der Stelle x :

$$\frac{dn}{dx} = \alpha n. \quad (1)$$

Da die Stossionisation für ein bestimmtes Gas nur von der freien Weglänge und der Weglängenspannung abhängt, folgt sofort^{13) 63)}

$$\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right) = f(U, \pi). \quad (2)$$

Verlassen n_0 Elektronen die Kathode, so vermehren sie sich bis zur Anode auf den Betrag n_a :

$$n_a = n_0 \cdot e^{\alpha d} \quad (3)$$

Neben der Erzeugung von Elektronen und pos. Ionen durch Stossionisation entstehen noch andere Stossprodukte, so angeregte Atome, und zwar mit normaler Anregung, wobei das Atom innert kürzester Zeit (Größenordnung 10^{-8} sec.) unter Aussendung eines Lichtquants wieder in seinen Grundzustand zurückfällt oder mit metastabiler Anregung, wobei das Atom längere Zeit (Größenordnung 10^{-1} sec.) im angeregten Zustand verweilen kann²⁷⁾.

Der beschriebene Vorgang der Elektronenionisierung kann auf Grund der heutigen Kenntnisse für Entladungen mit nicht zu grossen Werten von π als gesichert angesehen werden. Doch genügt er allein nicht für das Zustandekommen einer selbständigen Gasentladung. Soll die durch eine Elektronenlawine eingeleitete Entladung weiter bestehen, so müssen dauernd Elektronen nachgeliefert werden.

Sehen wir von einer Fremdelektronenerzeugung (Glühkathode, photoelektrisch ausgelöste Elektronen usw.) ab, so bleibt die Entladung nur bestehen, wenn zufolge einer Rückwirkung der Lawinenprodukte dauernd neue Elektronen erzeugt werden. TOWNSEND

nahm an, dass die Rückwirkung in der Stossionisation der positiven Ionen bestehe. Diese Auffassung konnte sich nicht halten und HOLST & OOSTERHUIS²⁸⁾ schrieben die Rückwirkung der Loslösung von Elektronen durch Aufprall positiver Ionen auf die Kathode zu. Bezeichnen wir den Ausbeutefaktor mit γ , so geht Gl. (3) unter Berücksichtigung der Rückwirkung über in¹³⁾

$$n_a = n_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}. \quad (4)$$

Ausser den erwähnten Rückwirkungsarten ist schon früh die Möglichkeit anderer Prozesse in Erwägung gezogen worden, so die Loslösung von Elektronen an der Kathode oder im Gas durch Entladungsphotonen, ferner die Befreiung von Elektronen an der Kathode beim Auftreffen metastabiler Atome. Nach dem heutigen Stand der Forschung weiss man, dass all die erwähnten Rückwirkungen auftreten können und dass je nach Gas und Wahl der Entladungsparameter die eine oder andere Rückwirkungsart vorherrscht. In neuerer Zeit ist vor allem die lichtelektrische Rückwirkung immer mehr in den Vordergrund getreten³²⁾.

Das Charakteristische all der in Betracht gezogenen Fälle ist:

1. Das elektrische Feld ist bestimmt durch die geometrischen Abmessungen und die angelegte Spannung.
2. Die Stossionisation durch Elektronen ist eine Funktion des Feldes.
3. Die Rückwirkung ist dem Elektronenstrom proportional und ebenfalls eine Funktion des Feldes.

Das Resultat dieser Voraussetzungen ist, dass ein durch einmalige Zufallselektronen ausgelöster Strom je nach Grösse der angelegten Spannung abklingt, bestehen bleibt oder ansteigt. Die Bedingung der Gleichgewichtsentladung ist somit nur eine Funktion der Elektrodenspannung.

Bei dauernder Fremdstromerzeugung resultiert unterhalb der Gleichgewichtsspannung eine Verstärkung nach Gl. (4), welche mit Erreichen der Gleichgewichtsspannung den Wert ∞ annimmt. Fig. 1 zeigt den schematischen Verlauf der Strom-Spannungscharakteristik der Gleichgewichtsentladung ohne und mit Fremdelektronenerzeugung.

Natürgemäss verliert die Theorie ihre Zuständigkeit bei grösseren Stromdichten, da dann die Bedingung der Raumladungsfreiheit nicht mehr erfüllt ist. Es wurde aber schon früh erkannt, dass auch bei sehr kleinen Stromdichten die Townsend'sche Theorie die ex-

perimentellen Ergebnisse nicht zu erfassen vermag; weder mit noch ohne Fremdbestrahlung. Die offensichtliche Schwäche der Theorie besteht in der Vernachlässigung des Einflusses des Entladungsstromes, oder allgemeiner ausgedrückt, der Entladungsprodukte. Dabei sind grundsätzlich zwei verschiedene Auswirkungen in Betracht zu ziehen: Erstens die Verzerrung des Feldes durch die Ladungsträger (Raumladung), zweitens die gegenseitige Beeinflussung der Entladungsprodukte (Stufenprozesse, Stöße zweiter Art).

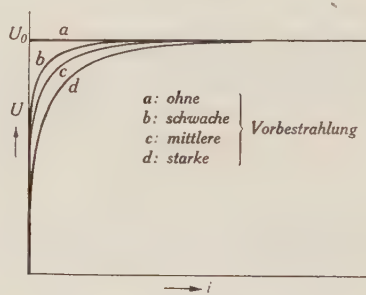


Fig. 1.

Schema der Strom-Spannungscharakteristik nach der Townsend'schen Theorie ohne und mit Vorbestrahlung.

2. Übersicht über die bisherigen theoretischen Erweiterungen der Townsend'schen Theorie. Die Wurzelgesetze⁵¹⁾.

Der Einfluss der Raumladung auf die integrale Elektronenionisierung wurde von ROGOWSKI⁴³⁾ theoretisch untersucht. Es ist leicht einzusehen, dass sich das Integral $\int_0^d \alpha ds$ in erster Näherung bei verzerrtem Feld nicht ändert und erst bei Berücksichtigung der quadratischen Glieder von der Raumladung abhängig wird.

V. ENGEL & STEENBECK¹³⁾ leiteten daraus eine parabolische Anfangscharakteristik ab von der Form

$$\Delta U = \text{const. } i^2 \quad (5)$$

(steigende oder fallende Anfangscharakteristik)

Im Falle einer fallenden Anfangscharakteristik folgt daraus eine Erniedrigung der Zündspannung bei Vorbestrahlung von der Form

$$-\Delta U_z = \text{const. } i_0^{2/3}. \quad (6)$$

Eine Überprüfung der Theorie anhand von experimentellen Ergeb-

nissen war damals noch nicht möglich. Erst in den Jahren ab 1935, angeregt durch die theoretischen Untersuchungen von ROGOWSKI, FUCKS, WALLRAFF und SCHADE¹⁶⁾ ⁴⁴⁾ ⁴⁶⁾ ⁴⁷⁾ ⁵³⁾, trat das Problem mehr in den Vordergrund der Gasentladungsforschung. Ausgangspunkt der theoretischen Untersuchungen war dabei die Annahme, dass die durch Raumladung auftretende Änderung der Kathodenfeldstärke einen Einfluss auf die positive Oberflächenionisation ausübe, indem γ als Funktion der Feldstärke angesetzt wurde.

Unter der Voraussetzung nicht zu starker Bestrahlung führte die Rechnung zu folgenden vier Aussagen*) (Wurzelgesetze):

1. Ohne Fremdstrom ($i_0 \rightarrow 0$) fällt die Spannung nach Überschreiten des Durchschlags proportional dem Strom i ab:

$$-\Delta U = K_1 \cdot i \quad (7)$$

2. Die Durchschlagsspannung sinkt proportional der Wurzel aus dem Fremdstrom ab:

$$-\Delta U_z = K_2 \sqrt{i_0} \quad (8)$$

3. Der Zündstrom steigt proportional der Wurzel aus dem Fremdstrom:

$$i_z = K_3 \sqrt{i_0} \quad \text{wobei} \quad K_3 = \frac{K_2}{2K_1} \quad (9)$$

4. Die Strom-Spannungscharakteristik besteht in der Umgebung des Durchschlagspunktes aus einem Stück einer Hyperbel (steigende und fallende Charakteristik).

$$i = \frac{\Delta U}{2K_1} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{K_2}\right)^2 - i_0} \quad (10)$$

Gl. (10) ist die allgemeinste aus der sich Gl. (7—9) ableiten lassen.

Fig. 2 veranschaulicht die in Gl. (7—10) enthaltenen Gesetzmässigkeiten.

Die experimentelle Prüfung der Theorie ergab weitgehende Übereinstimmung in bezug auf die funktionellen Zusammenhänge zwischen Strom, Spannung und Fremdstrom. Dagegen zeigten sich gewisse Widersprüche sowohl in den numerischen Werten der Konstanten als auch in ihrer Abhängigkeit von Druck und Schlagweite (vergl. Abschn. 5).

SCHADE⁵⁴⁾ liess daher die Annahme des Raumladungseinflusses fallen und zeigte, dass die Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussungen der Entladungsprodukte ebenfalls zu den Wurzelgesetzen (7—10) führt, jedoch mit anderer Bedeutung der

*) Die Bedeutung der Konstanten entspricht derjenigen bei SCHADE⁵³⁾, ROGOWSKI traf eine etwas andere Festlegung.

Konstanten. Er erweiterte dazu das Ionisierungsgesetz (1) durch ein quadratisches Glied:

$$\frac{dn}{dx} = \alpha n + \sigma n^2. \quad (11)$$

Als wirksame derartige Stufenprozesse zog er in erster Linie Ionisierung durch Zusammenstoß der langlebigen metastabilen Atome (m. A.) in Erwägung. Diese Theorie ist aber im wesentlichen auf Edelgase beschränkt, da in unedlen Gasen die m. A. keine ausschlaggebende Rolle spielen können³²⁾. ROGOWSKI betrachtet den Ansatz von SCHADE (Gl. 11) als unzutreffend für die Beschreibung

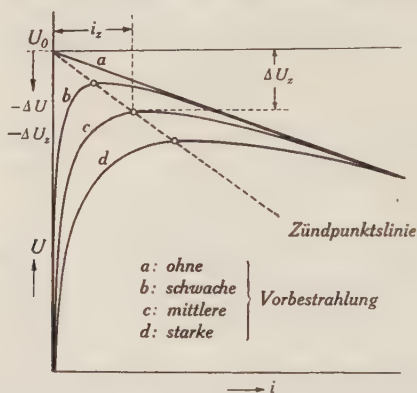


Fig. 2.

Schema der Strom-Spannungscharakteristik bei Stromdichtebegünstigung ohne und mit Vorbestrahlung. Die Bestrahlungsstärken der Kurven *b*, *c*, *d* verhalten sich wie 1 : 4 : 9. Die Zündpunktsgerade hat die doppelte Neigung der Geraden *a*.

der Zusammenstöße m. A. und verfeinerte die SCHADE'sche Theorie durch Berücksichtigung der Diffusion⁵⁰⁾. Ferner wies ROGOWSKI⁴⁸⁾ nach, dass jede „quadratische Eigenenerregung“ zu den Wurzelgesetzen führt. Einen bemerkenswerten Beitrag zur Theorie leistete ROGOWSKI auch durch den Nachweis⁴⁹⁾, dass unter der Annahme rein lichtelektrischer Rückwirkung die Wurzelgesetze ebenfalls hergeleitet werden können, indem der Änderung der Anregungsfunktion durch die Feldverzerrung Rechnung getragen wird. Auch kann gezeigt werden⁵¹⁾, dass die integrale Elektronenionisierung bei genauer Rechnung schon in erster Näherung durch die Raumladung beeinflusst wird, nämlich dann, wenn die Geschwindigkeit der Elektronen an der Stelle *x* nicht aus der Feldstärke an dieser Stelle berechnet wird, sondern wenn, gemäß Rechnungen von COMPTON und MORSE¹⁰⁾, die Anlauffeldstärke berücksichtigt wird.

Alle die erwähnten Erweiterungen mögen bei relativ kleinen Werten von $p \cdot d$ ihre Berechtigung haben. Eine besondere Stellung

nehmen jedoch die Durchschlagsphänomene bei grössern Werten von π ein ($\pi > 200$ tor cm). Auf Grund der kurzen Durchbruchzeiten 10^{-7} — 10^{-8} sec.) weiss man schon lange, dass ein Entladungsaufbau im Sinne von TOWNSEND⁶³⁾ oder HOLST & OOSTERHUIS²⁸⁾ nicht möglich sein kann. Die kurzen Zeiten lassen sich nicht einmal durch lichtelektrische Rückwirkung an der Kathode erklären. Erst der neueren Forschung, namentlich auf Grund von Untersuchungen in der Nebelkammer durch FLEGLER, RAETHER, RIEMANN u. a.¹⁴⁾ 40) 42) ist es gelungen, eine befriedigende Klärung dieses Durchbruchmechanismus herbeizuführen. Er ist charakterisiert durch eine starke Feldverzerrung im Kopf der ersten Lawine, verbunden mit einer gasionisierenden Strahlung, die ein rasches Vorwachsen eines hochionisierten Entladungskanals bewirkt, zuerst anodengerichtet, dann auch rücklaufend zur Kathode. So erklärt sich das enorm rasche Vorwachsen des Kanals, das z. T. schneller als die Elektronengeschwindigkeit ist. Ein derartiger „Einlawinendurchbruch“ hat natürlich mit dem Townsend-Aufbau wenig gemeinsam, da es sich nicht um einen sukzessiven Aufschaukelmechanismus zwischen Elektronenlawine und Rückwirkung handelt und da er im wesentlichen nur von Vorgängen im Gas und nicht von solchen an der Kathode abhängt³⁴⁾. Erst in neuerer Zeit wurde dieser „Kanalaufbau“ theoretisch von LOEB und MEEK³³⁾ 35) behandelt, wobei auch das Problem der Zündspannungserniedrigung durch Fremdbestrahlung vom Standpunkt der „Kanalentladung“ aus behandelt wird. Diese Untersuchungen stehen daher nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit unsern nachfolgenden Betrachtungen.

3. Verallgemeinerung der Theorie.

a) *Ableitung der Wurzelgesetze.* In den erwähnten Erweiterungen der Townsend'schen Theorie wurde, ausgehend von verschiedenen physikalischen Vorstellungen deren Auswirkung auf die Entladung berechnet; so der Einfluss der Feldverzerrung auf die positive Oberflächenionisierung, auf die Elektronenionisierung, auf die lichtelektrische Rückwirkung, Berücksichtigung von Stufenprozessen usw. Wir wollen im folgenden von konkreten physikalischen Vorstellungen vorerst Abstand nehmen und eine Erweiterung der Theorie durchführen, welche vom physikalischen Ablauf weitgehend unabhängig ist und welche das Wesentliche aller bisherigen Theorien in sich schliesst.

Die wesentliche Beschränkung der Townsend'schen Theorie liegt im Ansatz, dass sowohl die Ionisierung wie die Rückwirkungsfunktion *reine Funktionen der Spannung* sind und somit die Gleich-

gewichtsbedingung nur die Spannung (und gegebenenfalls die Fremdstromdichte) enthalten kann. Die logische Erweiterung besteht nun im Ansatz einer Abhängigkeit der Ionisierungsfunktionen, nicht nur von der Spannung, sondern auch von der zweiten von aussen messbaren Grösse, von der Stromdichte i . Wir folgen vorerst, unter Einführung der Funktion des Ionisierungsanstieges μ , einem Gedankengang von ROGOWSKI⁵¹). μ ist definiert als Verhältnis der Zahl der gebildeten Rückwirkungselektronen an der Kathode nach einem vollständigen Ionisierungsspiel $n_k(t + \tau)$, bezogen auf die Zahl der Ausgangselektronen $n_k(t)$, d. h.

$$\mu = \frac{n_k(t + \tau)}{n_k(t)} = \frac{i(t + \tau)}{i(t)} \quad *) \quad (12)$$

τ = Dauer eines vollständigen Ionisierungsspiels.

Mit dieser Funktion lautet die für uns wichtige Bedingung der *Gleichgewichtsentladung* ohne Fremdstrom: $\mu = 1$. Wir betrachten nun μ nicht nur als eine Funktion der Spannung, sondern auch noch als eine Funktion der Stromdichte und schreiben

$$\mu(U, i) = 1. \quad (13)$$

Wir entwickeln μ in der Umgebung des Durchschlagspunktes, wobei der Wert im Durchschlagspunkt μ_0 sei:

$$\mu = \mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial i} i + \frac{\partial \mu}{\partial U} \Delta U = 1. \quad (14)$$

Wir haben dabei an Stelle von Δi i gesetzt, da wir von $i = 0$, dem Einsatzzpunkt der selbständigen Entladung ausgehen. Wegen $\mu_0 = 1$ folgt aus Gl. (14) mit den Abkürzungen

$$\frac{\partial \mu}{\partial i} = a; \quad \frac{\partial \mu}{\partial U} = b; \quad \text{bzw.} \quad \frac{a}{b} = K_1 \quad (15)$$

als Anfangscharakteristik:

$$-\Delta U = \frac{a}{b} i = K_1 \cdot i. \quad (16)$$

Soweit die Darstellung von ROGOWSKI. Sie ist eigentlich trivial und bedeutet nichts anderes, als dass $U(i)$ in der Umgebung des Durchschlagspunktes ein Stück weit durch eine Gerade (Tan-

*) Diese Definition sowie die nachfolgenden Betrachtungen sind nur dann sinnvoll, wenn es sich um den stationären Fall oder einen Zustand der nicht weit davon entfernt ist, handelt, d. h. wo U und i über die Dauer eines Ionisierungsspiels als praktisch konstant angesehen werden können. Da wir schlussendlich immer nach der Gleichgewichtsentladung fragen, ist der Ansatz aber sicher zulässig.

gente) dargestellt werden kann. Dabei ist das Vorzeichen von K_1 noch offen. Rogowski hat an dieser Stelle $\frac{\partial \mu}{\partial i}$ und $\frac{\partial \mu}{\partial U}$ auf Grund physikalischer Vorstellungen explizite berechnet und anschliessend den Einfluss von Fremdstrom berücksichtigt. Wir bleiben hier bei der allgemeinen Darstellung und benötigen zur Berechnung des Einflusses der *Bestrahlung* als einzige Voraussetzung die Existenz einer lawinenartigen Vermehrung der Elektronen auf dem Weg zur Anode sowie einer vom Elektronenstrom abhängigen Rückwirkung an der Kathode, d. h. wir setzen μ an in der Form

$$\mu = S \cdot I \quad (17)$$

wobei S die Vervielfachung eines die Kathode verlassenden Elektrons auf dem Wege zur Anode angeben soll, während I ein Mass für die Rückwirkung ist und formell durch Gl. (17) definiert ist*).

Wir bilden die Bilanz an der Kathode. Pro Zeiteinheit verlassen n_k Elektronen die Kathode. Am Ende eines Ionisierungsspiels resultieren daraus an der Kathode $n_k \cdot \mu$ Elektronen. Pro sec. verlassen ferner ständig n_0 Fremdelektronen die Kathode. Die Gleichgewichtsbedingung lautet daher

$$n_k \mu + n_0 = n_k. \quad (18)$$

Nun ist der Gesamtstrom nicht gleich dem Elektronenstrom n_k an der Kathode, sondern gleich dem Elektronenstrom an der Anode, welcher nach Definition um den Faktor S grösser ist. Durch Multiplikation mit S folgt aus (18)

$$n_k \cdot \mu \cdot S + n_0 S = n_k S \quad (19)$$

oder

$$i \mu + i_0 S = i. \quad (20)$$

Gl. (20) stellt bei bekannten Funktionen $\mu(U, i)$ und $S(U, i)$ die allgemeine Form der Strom-Spannungscharakteristik mit Fremdstrom dar. Um über das Gebiet der Anfangscharakteristik Näheres aussagen zu können, wollen wir wieder die Entwicklung in der Umgebung des Durchschlagpunktes durchführen. Beschränken wir uns dabei auf so schwache Fremdbestrahlung, dass $i_0 S \ll i$ ist, so können wir auf die Entwicklung von S verzichten und an

*) Durch diese Annahme schliessen wir den Fall der Kanalentladung (bei grossen Werten von $p \cdot d$) aus.

Stelle von S den Wert S_0 im Durchschlagspunkt einsetzen. Mit den Abkürzungen Gl. (15) folgt aus Gl. (20)

$$i(\mu_0 + ai + b\Delta U) + i_0 S_0 - \dot{i} = 0 \quad (21)$$

da $\mu_0 = 1$

$$ai^2 + b\Delta U i + i_0 S_0 = 0 \quad (22)$$

Damit erhalten wir die Charakteristik in expliziter Form:

$$\Delta U = -\frac{ai^2 + i_0 S_0}{bi} \quad (23)$$

oder

$$i = \frac{-b\Delta U \pm \sqrt{b^2\Delta U^2 - 4ai_0 S_0}}{2a} \quad (24)$$

Im Grenzfall $i_0 \rightarrow 0$ geht Gl. (23) über in $-\Delta U = \frac{a}{b}i$, was mit Gl. (16) identisch ist.

Wir haben 3 Fälle zu unterscheiden:

$\frac{a}{b} < 0$: *steigende Anfangscharakteristik*. In Fig. 3 sind die

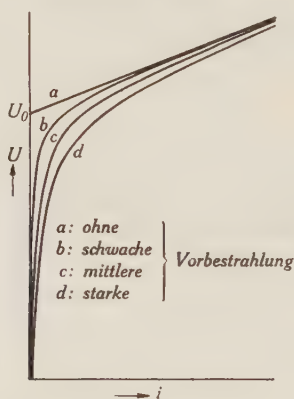


Fig. 3.

Schema der Stromspannungscharakteristik ohne und mit Vorbestrahlung bei steigender Anfangscharakteristik.

Strom-Spannungscharakteristiken für verschiedene Bestrahlungsstärken schematisch dargestellt. Für $i_0 = 0$ ist der Einsatzzpunkt der selbständigen Entladung (Anfangsspannung) definiert, wogegen bei Bestrahlung dieser Punkt nicht mehr bestimmt ist. Es findet im Gebiete der Townsend-Entladung kein eigentlicher Durchbruch mehr statt. Dieser vollzieht sich erst bei grösseren Stromdichten, für die unsere Darstellung ihre Gültigkeit verliert.

$\frac{a}{b} > 0$: *linear fallende Anfangscharakteristik*. Der schematische Verlauf für verschiedene Bestrahlungsstärken wurde bereits in Fig. 2 dargestellt.

Der Durchschlagspunkt ist jeweils der Scheitel der Hyperbel; er berechnet sich am einfachsten durch Nullsetzen der Wurzel in Gl. (24) (Doppelwurzel).

Es folgt dann für die Zündspannungsabsenkung:

$$-\Delta U_z = \frac{2\sqrt{aS_0}}{b} \sqrt{i_0} = K_2 \sqrt{i_0} \quad (25)$$

und für den Zündstrom:

$$i_z = \sqrt{\frac{S_0}{a}} \sqrt{i_0} = K_3 \sqrt{i_0} \quad (26)$$

mit der Relation

$$K_3 = \frac{K_2}{2K_1}. \quad (27)$$

Ferner ist

$$\frac{\Delta U_z}{i_z} = -\frac{2a}{b}; \quad \text{oder} \quad -\Delta U_z = 2K_1 \cdot i_z \quad (28)$$

d. h. die Scheitel der Hyperbeln (Zündpunkte) liegen auf einer Geraden, welche die doppelte Neigung der fremdstromfreien Anfangscharakteristik aufweist. Wir bezeichnen diesen geometrischen Ort im folgenden als *Zündpunktlinie*.

Damit ist die gewünschte allgemeine Darstellung durchgeführt: Wir haben genau die als „Wurzelgesetze“ bekannten Beziehungen gefunden.

$\frac{a}{b} = 0$: *horizontale Anfangscharakteristik* (Fall der reinen Townsend'schen Theorie). In diesem Fall ist es nicht zulässig, die Entwicklung von μ nach dem ersten Glied abzubrechen, wir müssen mindestens noch das quadratische Glied von i berücksichtigen, d. h.:

$$\mu = \mu_0 + \frac{\partial^2 \mu}{\partial i^2} i^2 + \frac{\partial \mu}{\partial U} \Delta U = \mu_0 + a_1 i^2 + b \Delta U = 1. \quad (29)$$

Daraus folgt als Anfangscharakteristik

$$-\Delta U = \frac{a_1}{b} i^2 \quad (30)$$

und an Stelle von Gl. (22) tritt

$$a_1 i^3 + b \Delta U i + i_0 S_0 = 0. \quad (31)$$

Aus der Cardan'schen Formel lässt sich in einfacher Weise der Scheitel der Kurve bestimmen (Doppelwurzel). Es gilt dort

$$\frac{b^3 \Delta U^3}{27 a_1^3} + \frac{i_0^3 S_0^3}{4 a_1^2} = 0 \quad (32)$$

somit

$$-\Delta U = 3 \sqrt[3]{\frac{a_1 S_0^3}{4}} \cdot i_0^{2/3} = \text{const.} \cdot i_0^{2/3}. \quad (33)$$

Mit Gl. (30) und (33) sind wir auf die Form der Gesetze gestossen, wie sie v. ENGEL & STEENBECK¹³⁾ durch direkte Berechnung des Einflusses der Feldverzerrung auf die integrale Elektronenionisierung gefunden haben.

b) *Die Ähnlichkeitsgesetze; Raumladungseffekte oder Stufenprozesse?* Im wesentlichen stehen sich bis heute zwei Theorien zur Erklärung der fallenden Anfangscharakteristik gegenüber: Raumladungseffekte und Stufenprozesse. Die ältere Raumladungstheorie (Feldstärkeabhängigkeit von γ) versagte z. T. nicht nur bezüglich der numerischen Werte der Konstanten, sondern schon in qualitativer Hinsicht, da eine Zündspannungsabsenkung durch eine mit E fallende γ -Kurve nicht erklärt werden kann; aber auch bei der neueren Raumladungstheorie (Einfluss auf die lichtelektrische Rückwirkung), welche zwar vieles besser zu erklären vermag, treten Unzulänglichkeiten eindeutig hervor bei der Bestimmung der Abhängigkeit der Konstanten von Druck und Schlagweite^{7) 21) 54)}.

Das Gemeinsame aller bisher in Betracht gezogenen Wirkungen der Raumladung ist nämlich der Umstand, dass nur solche Prozesse auftreten, die den Ähnlichkeitsgesetzen¹³⁾ gehorchen. Der für uns wesentliche Inhalt dieser Gesetze ist, dass bei einer geometrisch ähnlichen Transformation des Entladungsraumes und entsprechender Änderung der freien Weglänge der Zusammenhang zwischen Gesamtstrom und Spannung gleich bleibt. Im Falle paralleler ebener Elektroden bedeutet die Ähnlichkeitstransformation Konstanthaltung des Produktes $p \cdot d$, und die Stromspannungscharakteristik nimmt damit die Form an:

$$U = U(\pi, i \cdot d^2) \quad (34)$$

Ein Spezialfall dieser Ähnlichkeitsgesetze ist das Paschen'sche Gesetz, wonach die Zündspannung nur vom Produkt $p \cdot d$ abhängt.

Die meisten in einer Gasentladung auftretenden Prozesse erfüllen die Ähnlichkeitsbedingungen. Eine Ausnahme hievon bilden jedoch, wie v. ENGEL & STEENBECK¹³⁾ theoretisch gezeigt haben, die Stufenprozesse. Dass Stufenprozesse die Ähnlichkeit stören

ist auch experimentell schon mehrfach nachgewiesen worden. So gilt z. B. das Paschen'sche Gesetz nicht mehr für Gasmischungen, die den Penningeffekt aufweisen⁷⁾. Es handelt sich dabei um die Tatsache, dass die Zündspannung eines Gases durch geringe Beimischung eines Fremdgases stark herabgesetzt werden kann, wenn das Hauptgas metastabile Zustände aufweist, deren Energiewert grösser ist als die Ionisierungsspannung des Zusatzgases ^{38) 26)}, so z. B. beim Neon-Argon-Gemisch. Ferner hat MEISSNER³⁶⁾ gezeigt, dass die Stromdichte einer Glimmentladung im normalen Kathodenfall bei reinen Gasen den Ähnlichkeitsgesetzen entspricht, dass aber starke Abweichungen auftreten bei Gasgemischen, die den Penning-Effekt aufweisen.

c) *Die Abhängigkeit der Charakteristik von Druck und Schlagweite.* Unter der Voraussetzung ähnlicher Entladungen ($\pi = \text{const.}$) lautet Gl. (16) bei *Raumladungseffekten* mit Berücksichtigung der Beziehung Gl. (34):

$$\Delta U = K_1(d) \cdot i = k_1 \cdot d^2 \cdot i \quad (35)$$

wobei k_1 den Wert von K_1 für $d = 1$ darstellt.

Bei *Stufenprozessen* kann die Abhängigkeit von K_1 nicht generell angegeben werden, vielmehr folgt diese aus der Art der Stufenprozesse und der Lebensdauer der angeregten Teilchen. SCHADE⁵⁴⁾ hat unter Zugrundelegung eines Ionisierungsgesetzes der Form Gl. (11) (Zusammenstoss m. A. unter Vernachlässigung der Diffusion) die Rechnung durchgeführt. Da die Zulässigkeit dieses Ansatzes von ROGOWSKI angefochten wurde^{50) 51)}, soll auch diese Rechnung in allgemeiner Form durchgeführt werden, wobei sich zeigen wird, dass dem Resultat von SCHADE eine viel allgemeinere Bedeutung zukommt, da dieses nicht durch seinen sehr speziellen Ansatz bedingt ist.

Wir berechnen hiezu den durch Stufenprozesse gelieferten Anteil des Entladungsstroms. Bezeichnen wir mit $M(x)$ die Zahl der pro Zeit- und Raumeinheit ionisierenden Zusammenstösse, so ist $M(x)$ im Falle von *Stössen angeregter Teilchen gegen einander* proportional dem Quadrate der Konzentration der angeregten Teilchen, welche ihrerseits proportional ist: dem Elektronenstrom i_e , der Anregungsfunktion A , der Verteilungsfunktion V^*), der Lebensdauer T . In ähnlichen Entladungen sind die Ortsfunktionen in erster Näherung nur von $\frac{x}{d}$ abhängig. Ferner gilt für den Elektronen-

*) Diese Funktion ist u. a. bestimmt durch Diffusion und Vernichtung der m. A.

strom die Beziehung $i = i_e \cdot S\left(\frac{x}{d}\right)$ und für die Anregung: $A = \frac{A_1(p \cdot d)}{d}$ (gleiche Beziehung wie für α siehe Gl. (2)). Der Anteil am Gesamtstrom ergibt sich durch Multiplikation von $M(x)$ mit $S\left(\frac{x}{d}\right)$ und Integration von 0 bis d . Somit

$$\begin{aligned}
 Ai &= \int_0^d \text{const} \cdot M(x) \cdot S\left(\frac{x}{d}\right) dx = \\
 &= \int_0^1 \text{const} \cdot \frac{i^2}{S^2\left(\frac{x}{d}\right)} \cdot \frac{A_1^2}{d^2} \cdot V^2\left(\frac{x}{d}\right) \cdot T^2 \cdot S\left(\frac{x}{d}\right) d \cdot d\left(\frac{x}{d}\right) \quad (36)
 \end{aligned}$$

d. h.

$$Ai = \frac{F(\pi) T^2}{d} \cdot i^2. \quad (37)$$

Andererseits folgt aus der Definition von μ unter der Berücksichtigung von Gl. (14) und (15)

$$i(t+\tau) = i(t) \cdot \mu = i \cdot (\mu_0 + ai + bAU) = (\mu_0 + bAU)i + ai^2. \quad (38)$$

Aus Gl. (37) und (38) folgt:

1. Die Proportionalität von a und dem Faktor von i^2 in Gl. (37), d. h.

$$a = \text{const} \cdot \frac{T^2}{d}. \quad (39)$$

2. Ein allfällig ähnlichkeitsstörendes Verhalten kommt in erster Näherung nur im Faktor a zum Ausdruck, während b die Ähnlichkeitsbedingungen erfüllt, d. h. nur von $p \cdot d$ abhängt.

Für die Lebensdauer T der m.A. in ähnlichen Entladungen gilt nach BÜTTNER⁷⁾:

$$T = \text{const} \cdot d \quad (40)$$

woraus

$$a = \text{const} \cdot d \quad (41)$$

oder (vergl. Gl. (35)):

$$AU = K_1(d) \cdot i = k_1 \cdot d \cdot i \quad (42)$$

was der von SCHADE gefundenen Beziehung entspricht.

Aus der Art der Ableitung geht hervor, dass Gl. (42) nur abhängig ist von der Lebensdauer der m. A. und für jede Verteilungsfunktion gültig ist.

Der zweite Fall, *Stoss von Elektronen gegen angeregte Teilchen* lässt sich analog darstellen: $M(x)$ ist proportional der Konzentra-

tion der angeregten Teilchen und proportional dem Elektronenstrom. Somit

$$\Delta i = \int_0^d \text{const} \cdot M(x) \cdot S\left(\frac{x}{d}\right) dx = \\ = \int_0^1 \text{const} \frac{i}{S\left(\frac{x}{d}\right)} \cdot \frac{1}{d} \cdot V\left(\frac{x}{d}\right) \cdot T \cdot \frac{i}{S\left(\frac{x}{d}\right)} \cdot S\left(\frac{d}{x}\right) \cdot d \cdot d\left(\frac{x}{d}\right) \quad (43)$$

$$= F(\pi) \cdot T \cdot i^2 \quad (44)$$

d. h.

$$a = \text{const} \cdot T \quad (45)$$

Mit Gl. (40) wird

$$\Delta U = K_1(d) \cdot i = k_1 \cdot d \cdot i \quad (46)$$

d. h. bei Stoss von Elektronen gegen m. A. erhalten wir die gleiche Abstandsabhängigkeit*).

Da für Ionen die gleiche Abhängigkeit der Lebensdauer wie für m. A. gilt, können wir obige Rechnung ohne weiteres für die Rekombination im Raum verwenden; d. h. wenn als Stufenprozess die photoelektrische Wirkung des Rekombinationsleuchtens in Betracht gezogen wird, folgt die gleiche Abstandsabhängigkeit der Konstanten K_1 .

Nehmen wir jedoch andere Stufenprozesse, bzw. eine andere Abstandsabhängigkeit der Lebensdauer T an, so kann auch eine andere Abstandsabhängigkeit für a resultieren. Setzen wir z. B. die Lebensdauer als abstandsunabhängig voraus (spontaner Zerfall, Resonanzphotonen in ähnlichen Entladungen usw.), so folgt aus Gl. (39) bzw. (45):

bei Stoss angeregter Teilchen gegeneinander:

$$a = \text{const} \frac{1}{d} \quad \text{oder} \quad K_1(d) = \frac{k_1}{d} \quad (47)$$

bei Stoss von Elektronen gegen angeregte Teilchen:

$$a = \text{const} \quad \text{oder} \quad K_1(d) = \text{const} \quad (48)$$

Derartige Stufenprozesse können sicher vorkommen, doch dürfte ihr Einfluß infolge der kurzen Lebensdauer im allgemeinen nicht ausschlaggebend sein.

*) Damit ist das von BÜTTNER⁷⁾ angeführte Argument, Elektronenstoss gegen m. A. gäbe eine andere Abstandsabhängigkeit als Stoss m. A. gegeneinander, widerlegt.

d) *Die allgemeinen Gesetze der Stromdichtebegünstigung.* Auf Grund der im Abschnitt *c* durchgeführten Betrachtungen sind wir nun in der Lage, die abgeleiteten Gesetze der Stromdichtebegünstigung Gl. (49—52) durch einige weitere Beziehungen zu ergänzen.

Es ist

$$-\Delta U = K_1 i; \quad K_1 = \frac{1}{b} \cdot a \quad (49)$$

$$-\Delta U_z = K_2 \sqrt{i_0}; \quad K_2 = \frac{2\sqrt{S_0}}{b} \cdot \sqrt{a} \quad (50)$$

$$i_z = K_3 \sqrt{i_0}; \quad K_3 = \sqrt{S_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{a}} \quad (51)$$

$$-\Delta U_z = 2 K_1 \cdot i_z. \quad (52)$$

Durch Multiplikation folgt aus Gl. (50) und (51)

$$-i_z \cdot \Delta U_z = \frac{2 S_0}{b} \cdot i_0. \quad (53)$$

Diese Beziehung ist insofern bemerkenswert, als im Faktor von i_0 die Grösse a nicht erscheint, d. h. für $\pi = \text{const}$ ist dieser Faktor eine Konstante. Das bedeutet, dass im $i\text{-}\Delta U$ -Diagramm die Zündpunkte für konstante Bestrahlung auf Hyperbeln liegen.

Ferner folgt aus Gl. (49—51) bei bekannter Abstandsabhängigkeit von K_1 für $\pi = \text{const}$ auch die funktionelle Abstandsabhängigkeit der übrigen Konstanten, d. h. für

$$K_1 = f(d) \quad (54)$$

folgt

$$K_2 = \text{const} \sqrt{f(d)} \quad (55)$$

und

$$K_3 = \text{const} \frac{1}{\sqrt{f(d)}} \quad (56)$$

Oder in doppeltlogarithmischer Darstellung

$$\log K_1 = \log f(d) \quad (57)$$

$$\log K_2 = \text{const} + \frac{1}{2} \log f(d) \quad (58)$$

d. h. die K_2 -Kurven haben in jedem Punkte die halbe Neigung der K_1 -Kurven.

Auch ist es möglich, ausgehend vom Wertepaar $p_0 d_0$ etwas über die Änderung von K_1 bei Variation von p bzw. d bei konstantem d bzw. p vorauszusagen.

Wenn sich K_1 wie folgt darstellen lässt:

$$K_1 = F(\pi) \cdot f(d) \quad (59)$$

was bei reiner Raumladungsrückwirkung oder bei reinen Stufenprozessen der Fall ist (siehe Gl. (35) bzw. (42)), so folgt, dass man die d -Abhängigkeit aus der p -Abhängigkeit durch Multiplikation mit $f(d)$ erhält, d. h. z. B. bei Raumladungseffekten durch Multiplikation mit d^2 .

In doppeltlogarithmischem Masstab bedeutet das:

$$\log K_1(p) = \log F(d_0 \cdot p) + \text{const.} \quad (60)$$

$$\log K_1(d) = \log F(d \cdot p_0) + \log f(d) + \text{const.} \quad (61)$$

d. h. die Neigung der Kurve $K_1(d)$, ($p = \text{const.}$) ist gerade um die Neigung der Kurve $K_1(d)$, ($\pi = \text{const.}$) grösser als diejenige der Kurve $K_1(p)$, ($d = \text{const.}$). Die Zusammenhänge zwischen K_1 und K_2 resp. $K_1(d)$ und $K_1(p)$ sind in Fig. 4 dargestellt.

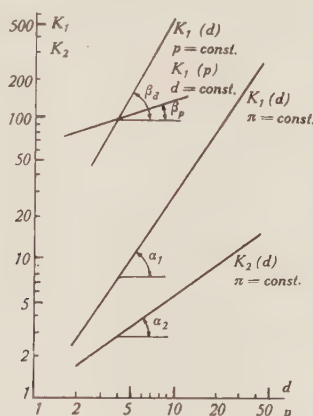


Fig. 4.

Schema der funktionellen Abhängigkeiten der Konstanten K_1 und K_2 in doppeltlogarithmischer Darstellung:

$$K_1 = F(\pi) \cdot f(d) \quad \text{wobei} \quad f(d) = d^v; \quad \text{tg } \alpha_1 = v; \quad \text{tg } \alpha_2 = \frac{v}{2}; \quad \text{tg } \beta_d = \text{tg } \beta_p + v$$

e) Die physikalische Bedeutung der Stromdichtebegünstigungsgesetze. Unsere Art der Herleitung lässt genau ersehen, welche Voraussetzungen notwendig und hinreichend sind zur Herleitung der Gesetze. Wir können 3 Gruppen von Beziehungen unterscheiden:

I. Gl. (49—52) (Wurzelgesetze). Diese sind ganz allgemein gültig unter den in Abschnitt 3a gemachten Voraussetzungen, d. h.: Existenz eines Ionisierungsvorganges, bestehend aus einer lawinenartigen Vermehrung der Elektronen und einer Rückwirkung, sowie irgend einer Begünstigung dieser Ionisation durch den Entladungs-

strom. Die Erfüllung dieser Gesetze in funktioneller Hinsicht gibt somit keine Anhaltspunkte für die Beurteilung der Art der Stromdichtebegünstigung, sei es nun der Einfluss der Raumladung auf die γ -Ionisierung, auf die lichtelektrische Wirkung, auf die integrale Elektronenionisierung oder Stufenprozesse irgendwelcher Art.

II. Für eine weitere Kategorie von Beziehungen benützten wir, ausser den für die Herleitung der Wurzelgesetze notwendigen Voraussetzungen, die allgemeinen Ähnlichkeitsgesetze, welche wir mit Ausnahme des Ionisierungsvorganges durch Stufenprozesse als anwendbar voraussetzen. Daraus folgten die Zusammenhänge zwischen den funktionellen Abhängigkeiten der Konstanten, d. h. Gl. (53), (55), (56), (58), (61).

Auch diese Beziehungen lassen keine wesentlichen Schlüsse zu über die Art der Stromdichtebegünstigung; ebensowenig die Tatsache, dass aus Gl. (53) zusammen mit dem Ansatz $\mu_{i=0} = \gamma(e^{\alpha d} - 1)$ (woraus $S_0 = \frac{1}{\gamma}$ und $b = -\frac{d\alpha}{dE}$) die Grösse γ bestimmt werden kann und richtige Werte liefert⁵⁶). Alle in I. und II. erwähnten Beziehungen sind somit bezüglich ihrer funktionellen Richtigkeit sehr allgemein gültig. Eine Auswertung kann nur erfolgen auf Grund der Bestimmung von *numerischen Werten der Konstanten*.

III. Anders liegen die Verhältnisse für die Druck- und Abstandsabhängigkeit der Konstanten selbst. Dabei können wir uns, wie aus Gl. (54—56) hervorgeht, auf eine einzige beschränken, z. B. K_1 . Wie Gl. (35) und (42) zeigen, ist diese Abhängigkeit spezifisch von der Art der Stromdichtebegünstigung abhängig und insbesondere ein Kriterium für die Frage Raumladungseffekt oder Stufenprozess. In diesem Sinne ist auch der Zusammenhang zwischen der reinen Abstandsabhängigkeit und der reinen Druckabhängigkeit Gl. (60), (61) aufzufassen. Es muss aber hervorgehoben werden, dass z. B. bei allen Raumladungseffekten die Abstandsabhängigkeit um den Faktor d^2 stärker ist als die Druckabhängigkeit und somit aus dieser Tatsache keine Schlüsse über diese oder jene Raumladungstheorie gezogen werden dürfen²¹).

4. Die bisherigen experimentellen Unterlagen zur Theorie.

Im Anschluss an die theoretischen Untersuchungen von ROGOWSKI, FUCKS, WALLRAFF und SCHADE wurde eine ganze Reihe von experimentellen Prüfungen der Theorie vorgenommen, wobei vorerst nicht die Frage nach der Charakteristik der Townsend-Entladung im Vordergrund stand, sondern Untersuchungen über die Beeinflussung der Zündspannung durch Fremdelektronenerzeu-

gung im Entladungsraum, da diese Messungen dem Experiment in einfachster Weise zugänglich sind.

Der begünstigende Einfluss der Bestrahlung auf einen Funkendurchschlag wurde schon früh bemerkt, doch herrschte anfänglich die Auffassung, dass es sich lediglich um ein Aufheben des Zündverzuges handelte. Erst später wurde nachgewiesen, dass die Bestrahlung die Zündspannung herabsetzt (vergl. Literaturzusammenstellung bei BRINKMANN⁵⁾ und FUCKS¹⁶⁾). Mit der Durchschlagsenkung in Luft von Atmosphärendruck befassen sich Arbeiten von ROGOWSKI & WALLRAFF⁴⁵⁾, von BRINKMANN⁵⁾, von FUCKS & BONGARTZ¹⁸⁾ 22), von SCHOLTHEIS⁵⁷⁾ und von WHITE⁶⁵⁾, letztere allerdings bei so starken Fremdbestrahlungen, dass sie nicht in den Rahmen dieser Arbeit fallen. Weiter liegen Messungen mehr qualitativer Natur vor über die Beeinflussung der Zündspannung in Luft durch Bestrahlen mit Stossfunken von TOEPLER⁶²⁾ und ARNOLD¹⁾. In Stickstoff von 200 und 721 Tor wurde die Durchschlagsenkung von FUCKS und SCHUHMACHER¹⁹⁾ gemessen.

Es ist interessant, dass die ersten Prüfungen der Wurzelgesetze gerade im Gebiet des extremen Weitdurchschlages durchgeführt wurden, wo nach der heutigen Auffassung ein anderer Zündmechanismus vorliegt. RAETHER betrachtet daher die Erfüllung der Wurzelgesetze im Bereiche der Kanalentladungen als Zufall⁴⁰⁾.

Aber auch bei niedrigen Drucken wurden eine Reihe von Messungen durchgeführt, so untersuchte DEIMEL¹¹⁾ die Beeinflussung einer Entladung in Ne, Ar, H₂ durch Vorionisation mittelst einer Hilfsentladung.

In den Edelgasen Ne, Ar, Kr und Xe hat BÜTTNER⁷⁾ eine geradlinig fallende Anfangscharakteristik nachgewiesen; für die Anfangscharakteristik von Argon wurde überdies die Druck- und Abstandsabhängigkeit bestimmt. Ferner liegen von SCHADE⁵³⁾ und SCHÖFER⁵⁶⁾ Messungen über die „bestrahlte“ Charakteristik von Argon und Bariumkathode vor. Ausführlich wurde auch die Zündspannungsabsenkung in Wasserstoff bei 35, 115 und 451 Tor von FUCKS, SCHUHMACHER & KETTEL untersucht²⁰⁾ 21).

In einem gewissen Widerspruch zur Theorie und zu obigen Arbeiten stehen Messungen von FUCKS und SEITZ¹⁷⁾, nach denen bei niedrigen Drucken die Zündspannung durch Bestrahlung erhöht wurde; doch wurde die Zuverlässigkeit dieser Messungen offenbar mit Recht von ROGOWSKI⁴⁷⁾ angezweifelt und die Ursache des Anstieges Verunreinigungen und Oberflächeneffekten zugeschrieben.

5. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.

a) Die „Wurzelgesetze“ wurden in funktioneller Hinsicht im allgemeinen gut erfüllt gefunden.

b) Die Erklärung des Effektes durch die Feldstärkeabhängigkeit von γ ist von vornherein rein qualitativ nur in jenen Fällen möglich, wo $\frac{d\gamma}{dE} > 0$ ist. Aus der Ionenbeweglichkeit und der Feldstärkeabhängigkeit von α und γ kann dann die zu erwartende Neigung der Anfangscharakteristik, bzw. die Zündspannungsabsenkung bei Vorbestrahlung, berechnet werden. In einigen Fällen (Luft, Stickstoff und Wasserstoff bei kleinen Drucken) gibt die Theorie wenn auch zu kleine Werte, so doch qualitativ richtige Ergebnisse z. T. sogar die richtige Grössenordnung. In andern Fällen beträgt der Fehler mehrere Zehnerpotenzen. So hat sich γ für Argon-Nickel⁵⁶⁾ als konstant erwiesen und für Wasserstoff hat γ sogar einen fallenden Bereich, während trotzdem ein Absinken der Zündspannung bei Bestrahlung gemessen wurde²¹⁾.

c) Die Feldstärkeabhängigkeit der lichtelektrischen Rückwirkung vermag auch im Bereich einer fallenden γ -Kurve eine Zündspannungsabsenkung qualitativ zu erklären^{49) 21)}. Die zahlenmässige Auswertung ist aber nur in sehr beschränktem Umfang möglich, da die erforderlichen Unterlagen über die Anregungs- und Ausbeutefunktionen fehlen.

d) Die Erklärung durch irgendwelche Raumladungseffekte scheitert aber in jedem Fall, wenn die Messungen Abweichungen von den Ähnlichkeitsgesetzen Gl. (35, 54—56) ergeben.

e) Die Begründung der numerischen Werte durch Stufenprozesse kann mangels Kenntnis der diesbezüglichen Vorgänge nur schwer durchgeführt werden. SCHADE⁵⁴⁾ führte eine Abschätzung über die erforderliche Lebensdauer der m. A. durch und kam zu keinem Widerspruch mit der Erfahrung. Dabei setzte er allerdings die Ionisierungswahrscheinlichkeit beim Zusammenstoss gleich eins, was fraglich sein dürfte.

f) Messungen über die funktionelle Abhängigkeit der Konstanten liegen nur in folgenden Fällen vor:

1. Messungen von BÜTTNER⁷⁾ über die Neigung der Anfangscharakteristik für Argon-Nickel. In den gemessenen Bereichen erwies sich Gl. (42) als nahezu erfüllt, was somit ähnlichkeitstreue Raumladungsprozesse ausschliesst und für die Ionisation durch m. A. spricht. In Fig. 5 ist K_1 als Funktion von d für $\pi = 3$ aufgetragen, wobei die Werte der Tabelle 1 von BÜTTNER entnommen sind. Die Neigung beträgt anfänglich ca. 0,8 und steigt dann gegen 1.

Die Abweichung von der Theorie erklärt BÜTTNER durch Diffusionsverluste und unvollständige Ähnlichkeit. Ferner wurden die Messungen von BÜTTNER bei konstantem p bzw. d im Hinblick auf Gl. (60) und (61) ausgewertet und ebenfalls in Fig. 5 eingetragen.

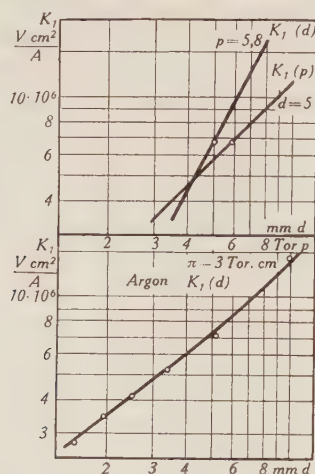


Fig. 5.

Neigung der Anfangscharakteristik für Argon-Nickel für $\pi = \text{const}$, $p = \text{const}$ und $d = \text{const}$. (Aufgetragen nach Messwerten von BÜTTNER⁷), Tab. 1, Fig. 4, Fig. 5).

Die Neigung der $K_1(p)$ -Kurve ist 1, diejenige der $K_1(d)$ -Kurve 1,9, die Differenz stimmt gut mit der Neigung der untern Kurve für $d = 0,58$.

2. Messungen von FUCKS & KETTEL²¹⁾ über die Abhängigkeit

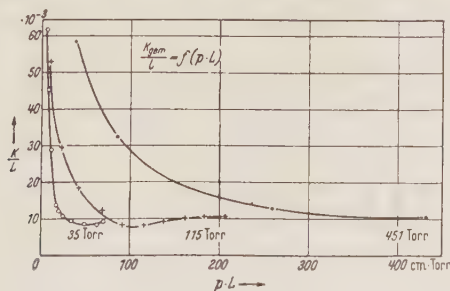


Fig. 6.

Zündspannungsabsenkung in Wasserstoff nach FUCKS & KETTEL²¹⁾.

der Zündspannungsabsenkung bei Wasserstoff. Die Ähnlichkeitsgesetze fordern, dass K_2/d eine Funktion von $p \cdot d$ sei. Fig. 6 zeigt Messungen von FUCKS & KETTEL, aus denen eindeutig die Ungültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze hervorgeht. (Bezeichnung: $L = d$,

$K = K_2/U_0$). Die in Gl. (55) auftretende Funktion $f(d)$ kann aus diesen Kurven nicht gut bestimmt werden, da für $\pi = \text{const}$ nur 2–3 Messpunkte vorliegen. Die Auswertung gibt aber eindeutig, dass die Abstandsabhängigkeit viel geringer ist, als der von den Ähnlichkeitsgesetzen geforderten Beziehung entsprechen würde.

Die Messungen in Wasserstoff sind von besonderem Interesse, da Wasserstoff keine metastabilen Zustände aufweist^{4) 64)} und somit die Erklärung durch metastabile Atome nach SCHADE ausschließt. Die Verfasser sehen eine mögliche Erklärung in der Wirkung der Resonanzstrahlung. Man weiss, dass Photonen der Resonanzwellenlänge im Gas stark absorbiert werden und gewissermassen von Molekül zu Molekül überspringen, so dass eine relativ grosse Zahl von angeregten Molekülen für Stufenprozesse zur Verfügung stehen.

3. WHITE⁶⁵⁾ gibt an, dass bei Atmosphärendruck und starker Bestrahlung (10^{-6} A/cm^2) die Zündspannung dem Paschen'schen Gesetz gehorcht. Da es sich dabei um Bestrahlungsstärken handelt, welche um viele 10er-Potenzen höher liegen als bei den übrigen Messungen, fällt das Ergebnis nicht in den Bereich unserer Betrachtungen.

II. Experimenteller Teil.

1. Zielsetzung.

Wie aus der Theorie folgt, sind in erster Linie Untersuchungen über die funktionelle Abhängigkeit der Konstanten dazu geeignet, Aufschluss über prinzipielle Fragen der Stromdichtebegünstigung zu geben. Erst wenn auf Grund dieser Abhängigkeit diese oder jene Theorie zugelassen werden kann, ist es sinnvoll, an die Berechnung der numerischen Werte zu gehen.

Die wenigen experimentellen Unterlagen, die in dieser Hinsicht vorliegen (Abschn. I, 5f.) sollen daher durch Untersuchungen in verschiedenen Gasen erweitert werden. Ferner soll als Ergänzung zu den bereits bekannten Wurzelgesetzen die Gültigkeit der erweiterten Stromdichtebegünstigungsbeziehungen nachgewiesen werden (Gl. (53–61)). Die Experimente umfassen daher folgende Messungen:

a) Aufnahme der *Anfangscharakteristik* ohne Bestrahlung. Ist diese fallend, so ist a priori noch gar nicht sicher, dass sie auch messbar ist. Man kann wohl von aussen Stromstärke oder Spannung vorschreiben, aber man kann die Entladung nicht zwingen, homogen zu brennen, so dass unter Umständen die Angabe einer

Stromdichte unmöglich ist. Bei grösseren Stromdichten tritt dieser Effekt fast immer auf (kontinuierliche oder sprunghafte Kontraktion der Entladung), und die Charakteristik ist dann meist nicht mehr reversibel messbar (Hysteresiserscheinung). Im weiteren kann die Messung der Anfangscharakteristik durch das Auftreten von Kippschwingungen verunmöglicht werden. Der Grund liegt in der nicht zu unterdrückenden Kapazität der Elektroden und Zuführungen. Derartige Kippschwingungen treten vor allem dann auf, wenn infolge Abwesenheit von Zufallslektronen Zündverzögerungen resp. Zündüberspannungen auftreten. Bei Wasserstoff verunmöglichten solche Kippschwingungen die Messung der Anfangscharakteristik ohne Bestrahlung. Derartige Erscheinungen wurden schon früher festgestellt⁵⁸⁾ und sollen vor allem in unedlen Gasen auftreten, während in Edelgasen (und auch in ganz reinem Stickstoff) die Townsend-Entladung stabil brennt.

b) Die erwähnten Schwierigkeiten und die dadurch bedingten Unsicherheiten bei der Messung der Anfangscharakteristik können umgangen, bzw. kontrolliert werden durch die Bestimmung der *Zündpunktlinie*, welche nach Gl. (52) die doppelte Neigung der Anfangscharakteristik aufweist und somit auch zur Bestimmung der Grösse K_1 dienen kann. Die Instabilitäten treten dabei nicht auf, da die Messung nicht im fallenden Teil der Charakteristik erfolgt. (Aufnahmen von Zündpunktlinien liegen bis heute erst für Argon-Barium vor⁵⁶⁾.)

c) Messung der *Zündspannungsabsenkung* als Funktion des Fremdstromes.

d) Messung des *Zündstromes* als Funktion des Fremdstromes. Diese Messungen bieten insofern Schwierigkeiten, als das Maximum der Hyperbel (vergl. Fig. 2) sehr flach ist. Durch wiederholte Messung und Mittelwertbildung sind aber meist brauchbare Resultate zu erzielen (solche Messungen liegen bis heute ebenfalls nur für Argon-Barium vor).

2. Die Versuchsanordnung.

a) *Die Versuchsröhre.* Derartige Messungen stellen in experimenteller Hinsicht erhebliche Anforderungen, insbesondere an die Reinheit der Glas- und Metallteile, sowie der Füllgase. Neben sorgfältigem Waschen mit Säuren, Laugen und destilliertem Wasser spielt vor allem eine weitgehende Entgasung aller Teile durch hohe Temperaturen im Hochvakuum eine wichtige Rolle.

Alle Metallteile waren aus Reinnickel hergestellt, mit Ausnahme der Durchführungen und der Anschlussfedern, welche aus Wolfram

bestanden. Vor dem Zusammenbau wurden alle Metallteile mehrere Stunden bei ca. 1000° im Hochvakuum geglüht. Die Konstruktion der Elektroden war derart, dass sie auch im zusammengebauten Zustand durch Hochfrequenzerhitzung geglüht werden konnten. Hierzu diente ein Röhrengenerator von ca. 400 m Wellenlänge mit einer ausnutzbaren Leistung von ca. 2 KW, was genügte, um die Elektroden bis zur beginnenden Zerstäubung zu erhitzen. Auch war es möglich, das Nickel zur Reduktion von Oxyden in Wasserstoffatmosphäre zu glühen.

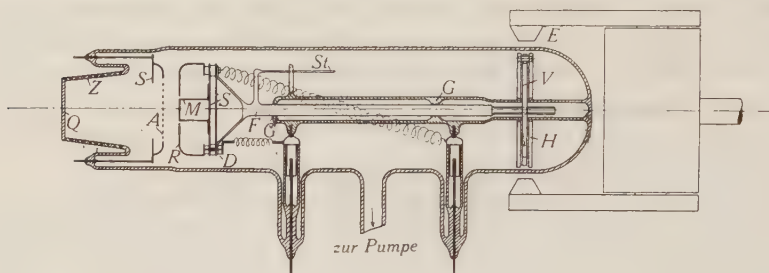


Fig. 7.

Längsschnitt durch das Messrohr.

Fig. 7 zeigt einen Längsschnitt durch die Röhre. Die verwendete Konstruktion unterscheidet sich von den bisher üblichen Anordnungen insofern, als die Kathode unterteilt wurde in eine zentrale, ebene Messelektrode und einen Schutzring, so dass eine zuverlässige Angabe des wirksamen Querschnittes möglich war. Auch wurden dadurch die unkontrollierbaren Randeffekte (Diffusion, Wandladung usw.) weitgehend vermindert. Der Rand des Schutzringes war nach dem Rogowski-Profil abgerundet⁶⁰).

Um die Bestrahlung der Kathode mit UV.-Licht zu ermöglichen, war am Entladungsrohr ein Quarzfenster Q von 28 mm Durchmesser mit Hilfe von 10 Zwischengläsern Z angeschmolzen. Hinter dem Quarzfenster befand sich die Anode A, welche mit 351 feinen Löchern versehen war. Die Kathode war gegen die Anode verschiebbar angeordnet. Messelektrode M (Fläche = 1 cm^2) und Schutzring R (50 mm \varnothing) waren gemeinsam auf einer Führungsstange F angeordnet und gegeneinander durch Quarz-Distanzröhrchen D isoliert. Um beim Glühen eine gleichmässige Erhitzung auch der zentralen Partie zu erreichen, war es erforderlich, die Abstrahlung weitgehend zu verhindern, was durch die Strahlungsschutzbleche S erfolgte. Die Temperatur der Messelektrode blieb so nur $50\text{--}100^{\circ}$ unter der Temperatur der Randpartien. Schutzring und Anode waren aus 1 mm Nickelblech, während die Messelektrode

aus Rundnickel gedreht wurde. Die Anordnung stellte bezüglich mechanischer Präzision sehr hohe Anforderungen, welche nur schwer eingehalten werden konnten, da das Nickel im ausgeglühten Zustand ausserordentlich weich ist und da sich Anode und Kathode beim Ausglühen infolge ungleichmässiger Erhitzung leicht verzogen. Verschiebungen der Messelektrode aus der Ebene des Schutzringes von 0,05—0,1 mm störten schon erheblich. Auch war absolute Parallelität der Elektroden unbedingt erforderlich. Die Führungsstange war gut passend in zwei Glasführungen *G* gelagert und die ganze Anordnung durch den Führungsstift *St* gegen Verdrehen gesichert. Die Verschiebung selbst wurde durch Drehen der Gewindemutter *V* vorgenommen. Diese war als flacher Stab ausgebildet und reichte fast bis an die Glaswand. Die Drehung erfolgte von aussen durch einen kräftigen, drehbar gelagerten Elektromagneten *E*. Da reine Metalle in Hochvakuum ausserordentlich leicht anfressen, hatte die Mutter nur wenige Gewindegänge und war überdies ähnlich einem Gewindeschneider geschlitzt, damit allfällige Metallspäne austreten konnten. Da trotzdem ein gelegentliches Festsitzen der Mutter vorkam, wurde ein locker auf dem Glas ruhender „Drehhammer“ *H* eingebaut, mit welchem die Mutter jeweils wieder losgeschlagen werden konnte.

Die Abstandsbestimmung erfolgte auf Grund der Zahl der Umdrehungen und war genauer als 0,1 mm. Erhebliche Schwierigkeiten verursachte die Tatsache, dass sich Schutzring und Messelektrode bezüglich der Entladung verschieden verhielten. Ob Unterschiede in der Beschaffenheit der beiden Nickelsorten vorhanden waren, oder ob der Temperaturunterschied beim Ausglühen einen Einfluss ausübte, kann nicht gesagt werden, jedenfalls war es anfänglich fast unmöglich, eine über Schutzring und Messelektrode homogene Entladung zu erhalten. Der Versuch, dem Übel durch galvanisches Vernickeln abzuhelpen, scheiterte, da der Überzug beim Glühen nicht hielt. Befriedigende Resultate wurden erst erzielt durch Aufdampfen von Nickel im Hochvakuum. Die dazu verwendete Anordnung ist in Fig. 8 dargestellt. Eine Reinnickelscheibe *N* wurde in einem Porzellantiegel mittelst Hochfrequenz bis zum Verdampfen erhitzt, was kurz vor Erreichen der Schmelztemperatur eintritt.

Eine derartige Schicht hat natürlich nicht die gleiche Struktur wie z. B. eine polierte Ni-Oberfläche und unterscheidet sich schon äusserlich durch matt-graues Aussehen, so dass Unterschiede im elektrischen Verhalten (γ -Ionisation, Photoneausbeute) gegenüber polierten Nickelflächen möglich sind.

b) *Darstellung der Gase:* He, Ar und Kr wurden als „spektralrein“ in Glasflaschen von der Firma Griesogen bezogen. Nach BÜTTNER⁷⁾ lässt die Reinheit dieser Gase zu wünschen übrig und für seine Versuche erfolgte eine Nachreinigung durch Diffusion in strömendem Hg-Dampf, und durch Getterung der unedlen Beimischungen mittelst Barium. Für unsere Messungen wurde nur die Nachreinigung mit einem grossflächigen Barium-Spiegel durchgeführt.

Stickstoff wurde ebenfalls in reiner Form in Glasflaschen von der Firma Griesogen bezogen.

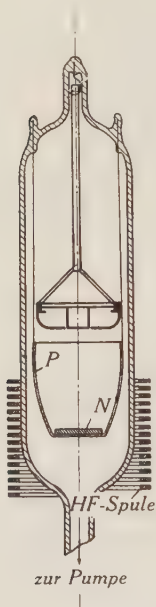


Fig. 8.

Schnitt durch die Vorrichtung zum Aufdampfen von Nickel auf die Elektroden im Hochvakuum.



Fig. 9.

Vereinfachte schematische Darstellung der Pumpanlage.

Wasserstoff wurde aus Stahlflaschen und Diffusion durch ein glühendes Palladium-Rohr gewonnen, wobei das Pd-Rohr direkt am Glas angeschmolzen war und durch das Feld einer Hochfrequenzspule erhitzt wurde.

c) *Die Pumpanlage.* In Fig. 9 ist die Anordnung in vereinfachter Weise dargestellt. Die Messungen wurden direkt auf dem Pumpstand durchgeführt. Zur Kontrolle des Hochvakuums diente ein Ionisationsmanometer, das Messungen bis unter 10^{-6} Tor erlaubte. Die Gasdruckmessung erfolgte mit einem geschlossenen,

drehbaren Mac-Leod nach Dr. BRUNNER und für grössere Drücke mit einem U-Rohr. Das Messrohr war von der übrigen Pump-anlage durch eine Falle mit flüssiger Luft getrennt; ferner befand sich zwischen dem ausheizbaren Teil und der übrigen Anlage ein magnetisch schliessbarer, stark konischer Glasstöpsel, der zwar nicht dicht abschloss, aber wenigstens die Nachdiffusion von Ver-unreinigung verlangsamt, so dass die Barium-Getterung wirksamer war.

Vor dem Füllen wurde jeweils die ganze Apparatur einige Stunden auf über 500° erhitzt, dann die Elektroden mit Hochfrequenz geglüht und das Barium durch Erhitzen seiner Nickelunterlage verdampft (nur bei Messungen mit Edelgasen). Vorgängig der Messungen wurde jeweils die ganze Apparatur mit dem Füllgas gespült, wobei mit einem Hochfrequenzinduktor eine kräftige Entladung in allen Teilen der Apparatur erzeugt wurde.

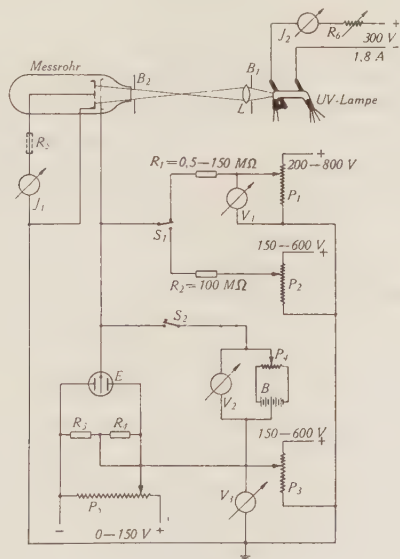


Fig. 10.

Vereinfachte schematische Darstellung der elektrischen Messanordnung.

d) *Die elektrische Messvorrichtung.* Die verwendete Messanordnung ist vereinfacht in Fig. 10 dargestellt. Die Messungen der Charakteristik und der Zündspannungsabsenkung werden genauer, wenn jeweils nicht die Absolutwerte der Spannungen bestimmt werden, sondern wenn als Bezugspunkt z. B. die Zündspannung ohne Fremdstrom gewählt wird. So fallen unvermeidliche Schwankungen in den Absolutwerten weg (Druckänderung durch Absinken

der flüssigen Luft, thermische Einflüsse der Entladung oder Bestrahlung, Verunreinigung). Die Charakteristiken selbst wurden durch derartige Schwankungen nur wenig beeinflusst. An Stelle der direkten Messung der Zündspannung ohne Bestrahlung, welche zufolge Zündverzögerungen und Zündüberspannung nicht sehr genau definiert ist, wird zweckmässiger die Brennspannung bei verschwindendem Strom (ca. 10^{-8} A) gemessen; diese unterscheidet sich nur unmerklich von der Zündspannung. Um die Brennspannung im jeweiligen Messpunkt und bei 10^{-8} A möglichst rasch nacheinander messen zu können, war der Schalter S_1 und die beiden Potentiometer P_1 und P_2 vorgesehen. An Stelle des Hochohmwiderstandes R_1 wurde für einen Teil der Messungen eine in Sättigung arbeitende Photozelle verwendet. Zur Strommessung diente ein Galvanometer J_1 mit einer maximalen Ablesegenauigkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ A. Die Spannungsmessung erfolgte mit einem Quadrantenelektrometer E nach LINDEMANN. Dieses lag an einer geeigneten Vorspannung V_3 , so dass für die Relativmessungen seine volle Empfindlichkeit ausgenutzt werden konnte. Die Ablesegenauigkeit konnte durch Änderung der Schneidenspannung mit P_5 bis unter $1/100$ Volt gesteigert werden. Die Spannungsmessung erfolgte entweder durch Kompensation mit dem Potentiometer P_3 oder durch Eichung der Elektrometerskala innerhalb des Messbereiches mit der Eichvorrichtung P_4 , B , V_2 , S_2 .

Zur Messung der sehr kleinen Photoströme (10^{-8} – 10^{-12} A) wurde in die Kathodenleitung ein hochohmiger Widerstand R_5 geschaltet (10^8 – $4 \times 10^9 \Omega$) und der Spannungsabfall mit dem Elektrometer bestimmt.

Als Spannungsquellen dienten hochstabilisierte Netzanschlussgeräte mit Glimmstabilisatorlampen mit vorgeschaltetem Eisenwasserstoffwiderstand. Der so geglättete Strom wurde noch ein zweites Mal durch Glimmlampen stabilisiert.

Als UV-Lichtquelle diente eine Gleichstrom-Hg-Lampe spezieller Konstruktion mit Strahlaustritt in axialer Richtung. Durch Blende B_1 , Quarzlinse L und Blende B_2 wurde eine gleichmässige und kräftige Ausleuchtung der Kathode erreicht. Die ganze Bestrahlungseinrichtung war verschiebbar auf einer optischen Bank mit Skala angeordnet, so dass eine einfache Eichung der Vorrichtung möglich war.

e) *Die Bestimmung des Photostromes.* Nach Untersuchungen von BRINKMANN⁵⁾ ⁶⁾ kann infolge erheblicher Absorption der UV-Strahlung in Luft nicht genau mit einer quadratischen Abstandsabhängigkeit der Intensität gerechnet werden, es ist daher not-

wendig, sowohl die Absolut- wie auch die Relativ-Werte der Strahlung direkt zu messen. Letztere wurden durch Eichung der Abstandsabhängigkeit als Funktion des Elektrodenabstandes zum voraus bestimmt, und zwar bei Sättigung im Hochvakuum.

Die Messung der Absolutwerte bei Gasfüllung stösst auf erheblich grössere Schwierigkeit, da normalerweise beim Einsatz der Stossionisation noch keine Sättigung erreicht wird.⁶⁾ Wohl ist die Berechnung von i_0 nach Gleichung (3) oder (4) bei grösseren Spannungen möglich, doch ist die Richtigkeit der Resultate nur dann gewährleistet, wenn i_0 für eine bestimmte Gasfüllung als konstant angesehen werden kann. Wie Messungen ergaben, muss aber i_0 als Funktion der Kathodenfeldstärke angesehen werden, d.h.

$$i = i_0(E_k, p) \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (62)$$

d. h. nur wenn wir unter Konstanthaltung des Druckes auch die Kathodenfeldstärke unverändert lassen, kommen wir auf die richtigen i_0 -Werte, wie sie im Zündpunkt vorhanden sind. Dies wird z. B. erreicht durch gleichzeitige Reduktion der Elektrodenspannung und des Abstandes auf $1/3$. In ähnlichen Entladungen nimmt dabei der Faktor von i_0 in Gl. (62) den gleichen Wert an; wir können so für ähnliche Entladungen die relativen Fremdstromdichten ohne Kenntnis der Ionisierungszahlen α und γ bestimmen. Diese Relativwerte sind aber für unsere Messungen, d. h. für die Bestimmung der funktionellen Abhängigkeit der Konstanten hinreichend.

Der Grund der Feldstärkeabhängigkeit von i_0 ist nicht in der Raumladung zu suchen, sondern in der Rückdiffusion der Elektronen. Diese verlassen die Kathode mit endlicher Geschwindigkeit und sind daher in der Lage zur Kathode zurückzukehren. Sofern die Photoelektronenausbeute als solche nicht vom Druck abhängig ist, folgt aus gaskinetischen Überlegungen, dass i_0 eine Funktion von E/p ist (Ähnlichkeitsbedingung).

Die Messungen ergaben tatsächlich eine nur sehr geringe Druckabhängigkeit. Diese Tatsache erlaubt nun, auch die Absolutwerte der Photoströme ohne Kenntnis von α und γ zu bestimmen. Wir verringern Druck und Elektrodenspannung unter Konstanthaltung von E/p soweit, dass keine Stossionisation mehr auftritt. Der zweite Faktor von Gl. (62) wird 1 und wir können i_0 direkt messen.

f) *Kritik der Versuchsanordnung und des Messverfahrens.* Auf die Schwierigkeit, eine über Messelektrode und Schutzring homogen

brennende Entladung zu erhalten, wurde bereits hingewiesen, sie trat aber vorwiegend bei kleinen Abständen auf, bei denen sich der Fehler infolge kleinerer Diffusionsverluste ohnehin weniger auswirkt. Eine weitere Störquelle bilden die Löcher in der Anode (1 mm \varnothing) und der Ringspalt in der Kathode, was die Homogenität des Feldes bei kleinen Abständen beeinträchtigt; auch ist die Bestrahlung der Kathode im kleinen nicht homogen. Aus den erwähnten Gründen wurde als untere Abstandsgrenze 2—4 mm gewählt. Als obere Abstandsgrenze wurde 15—20 mm genommen; sie ist bedingt durch das Verhältnis Elektrodendurchmesser zu Schlagweite, ferner durch Rand und Wandeinflüsse.

Eine erhebliche Fehlerquelle ist sicher die mangelnde Reinheit der Gase. Um wenigstens konstante Verhältnisse zu haben, wurde jeweils eine Messreihe beim grössten Druck begonnen und sukzessive weggepumpt. Die Reproduzierbarkeit der funktionellen Abhängigkeit war so befriedigend, auch dann, wenn in den Absolutwerten Schwankungen auftraten.

Interessant ist noch die Frage nach der Erfüllung des Paschenschen Gesetzes. Nach neueren Messungen in reinem Argon und in Wasserstoff⁵⁶⁾ konnten keine über die Messgenauigkeit hinausgehende Abweichungen festgestellt werden. In unseren Messungen war das Paschengesetz für H_2 sehr gut erfüllt (Streuung kleiner als 1%). Auch bei Stickstoff war die Abweichung gering, während bei den Edelgasen die Zündspannung bei einer Abstandsänderung von 0,2 auf 2 cm um einige Prozent stieg. KRUTHOF & PENNING³¹⁾ stellten ähnliche Abweichungen vom Paschengesetz fest und erklären diese durch mangelnde Einhaltung der geometrischen Ähnlichkeit (seitliches Entweichen von Rückwirkungsphotonen!). Die in den Messungen angegebenen Zündspannungen sind Mittelwerte.

Eine weitere Störquelle könnte allfällig in das Entladungsrohr diffundierendes Barium bilden. Wir hätten es dann nicht mehr mit einer reinen Nickelnkathode zu tun, was aber für die vorliegenden Untersuchungen nicht von wesentlicher Bedeutung wäre, da wir uns ja nicht für Absolutwerte interessieren, sondern für die Druck- und Abstandsabhängigkeit.

3. Messergebnisse.

Für die graphische Aufzeichnung wurde einheitlich folgende Darstellung gewählt:

Charakteristik und Zündpunktlinien: Lineare Auftragung. Es sollen sich dann fallende Geraden mit der Neigung K_1 resp. $2 K_1$ ergeben.

Zündspannungsabsenkung: ΔU_z in linearem Massstab, i_0 im Wurzelmassstab. Gemäss dem Wurzelgesetz resultiert dann eine Gerade mit der Neigung K_2 .

Abstands-, resp. Druckabhängigkeit der Konstanten K_1 und K_2 : aufgetragen in doppeltlogarithmischem Maßstab. Eine Abhängigkeit der Form d^r wird dann durch eine Gerade der Neigung r dargestellt (vergl. Abschn. I, 3d, Fig. 4).

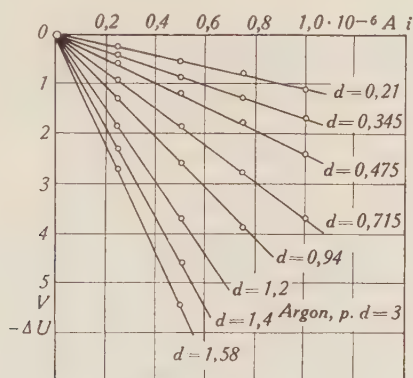


Fig. 11.

Anfangscharakteristik für Argon $\pi = 3$ für verschiedene Schlagweiten. $U_0 = 240$ V.

a) Argon. Fig. 11 zeigt eine Schar von Anfangscharakteristiken für $\pi = 3$.

Fig. 12 zeigt eine Anfangscharakteristik mit der zugehörigen

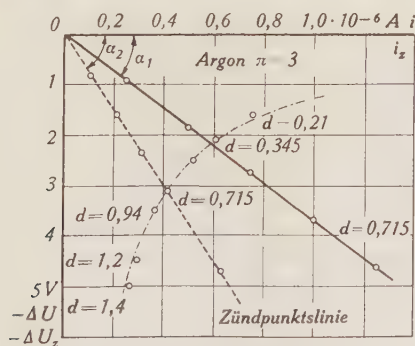


Fig. 12.

Anfangscharakteristik und Zündpunktslinie für Argon, $\pi = 3$, $d = 0,715$, $\tan \alpha_2 = 2 \tan \alpha_1 = 2 K_1$. Ferner Zündpunkte für verschiedene Abstände bei $\pi = 3$ und konstanter Vorbestrahlung. Die strichpunktierte Hyperbel entspricht dem theoretischen Verlauf. $U_0 = 240$ V.

Zündpunktlinie, ferner eine Serie von Zündpunkten bei konstantem π und konstantem Fremdstrom, jedoch mit variablem Abstand.

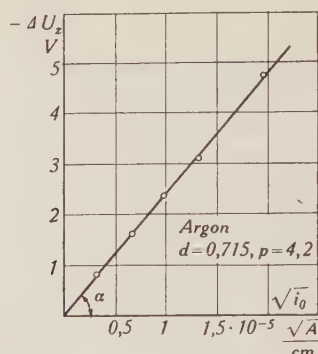


Fig. 13.

Zündspannungsabsenkung ΔU_z als Funktion der Vorbestrahlung. Abszisse im Wurzelmaßstab. Argon $d=0,715$; $p=4,2$; $\operatorname{tg} \alpha = K_2$; $U_0 = 240$ V.

In Fig. 13 ist für die gleichen Druck-Abstandswerte die Zündspannungsabsenkung als Funktion des Fremdstromes dargestellt. Fig. 14 zeigt die Konstante K_1 für $\pi=3$ und $\pi=6$ sowie die Konstante K_2 für $\pi=3$ als Funktion des Abstandes.

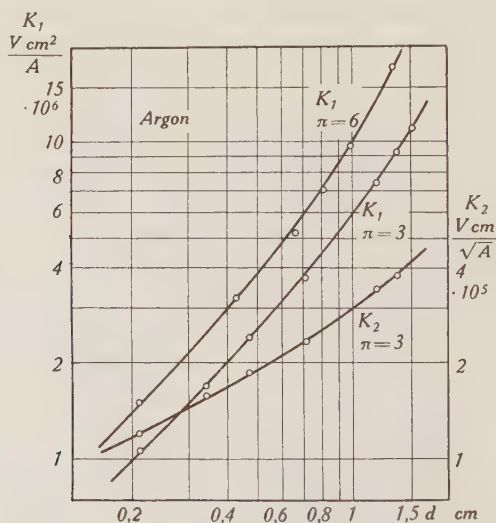


Fig. 14.

Abhängigkeit der Konstanten K_1 und K_2 vom Abstand bei konstantem π . Argon.

Resultate: 1. Die Anfangscharakteristik ist linear fallend.

2. Die Zündpunktlinie hat die doppelte Neigung der Anfangscharakteristik.

3. Die Wurzelgesetze sind gut erfüllt.

4. Bei konstanter Bestrahlung und konstantem π ist das Produkt $i_z \cdot \perp U_z$ konstant (Hyperbel in Fig. 12).

5. Die Neigung der K_2 -Kurve ist halb so gross wie die Neigung der K_1 -Kurve (Fig. 14).

6. Die K_1 -Kurve verläuft anfänglich unter 45° ; bei grösseren Abständen steigt sie stärker an. Wir haben also anfänglich lineare, später überlineare Abstandsabhängigkeit. Man kann daher K_1 wie folgt darstellen:

$$K_1 = c_1 d + c_2 d^2 \quad (63)$$

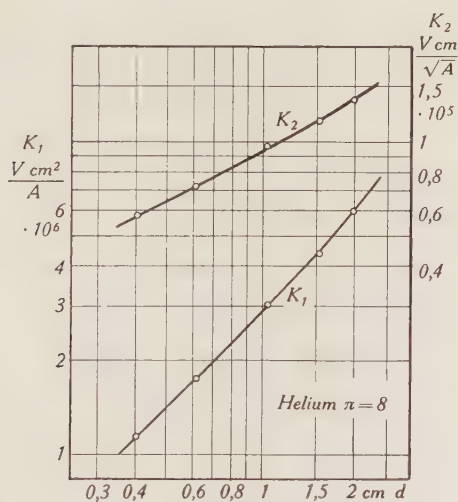


Fig. 15.

Abhängigkeit der Konstanten K_1 und K_2 vom Abstand. Helium $\pi = 8$.

Schlussfolgerungen: Für kleine Abstände gilt: $K_1 = c_1 d$, was der von SCHADE⁵⁴⁾ aufgestellten Theorie der Stufenprozesse durch m. A. entspricht. Während BÜTTNER einen leicht unterlinearen Anstieg fand (Exponent 0,8, vergl. Fig. 5), ist hier anfänglich die lineare Abhängigkeit sehr gut erfüllt. Der überlineare Anstieg bei grösseren Abständen, welcher bei den Messungen von BÜTTNER noch kaum zu erkennen war, muss ähnlichkeitsstreuen Raumladungsprozessen zugeschrieben werden (quadratisches Glied in Gl. 63).

b) *Helium.* Es ist bekannt, dass Helium ausserordentlich empfindlich ist auf Verunreinigungen. (BÜTTNER⁷⁾ gibt an, dass er daher die Anfangscharakteristik nicht messen konnte.) Sowohl die Zünd-

spannungen wie auch die Neigung der Charakteristik schwankten erheblich, dagegen erwies sich die funktionelle Abhängigkeit der Neigung für konstantes π bei verschiedenen Messreihen als nahezu gleich. Die Messungen wurden zudem durch den Umstand erschwert, dass beim Einstellen eines bestimmten Stromes die Spannung einige Sekunden wanderte. Wir beschränken uns daher auf die Wiedergabe der Konstanten K_1 und K_2 bei $\pi = 8$ als Funktion des Abstandes.

Resultate: Die bei Argon gefundenen Abhängigkeiten werden innerhalb der Messgenauigkeit auch hier bestätigt gefunden. Insbesondere verläuft auch hier die K_1 -Kurve (Fig. 15) anfänglich unter 45° , die Abweichung bei grösseren Abständen ist weniger stark als bei Argon.

Die *Schlussfolgerungen* sind die gleichen wie bei Argon. Der geringere Raumladungseffekt ist rein qualitativ aus der grösseren Beweglichkeit der Heliumionen verständlich.

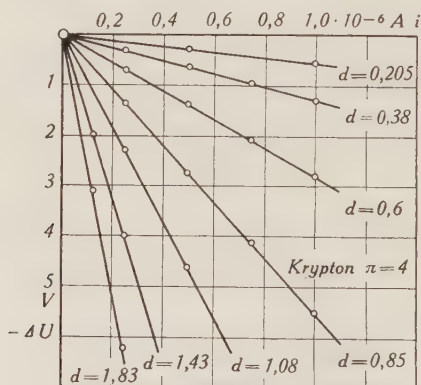


Fig. 16.

Anfangscharakteristik für Krypton $\pi = 4$ für verschiedene Schlagweiten.

$U_0 = 275$ V.

c) *Krypton.* Die Messungen liessen sich im Gegensatz zu Helium sehr gut durchführen. Die Schwankungen der Neigung waren bei verschiedenen Gasfüllungen kleiner als 10% und die funktionelle Abhängigkeit vom Abstand praktisch unverändert. In Fig. 16, 17 und 18 sind die wichtigsten Messungen wiedergegeben.

Resultate: 1. Die Beziehungen 1—5 der Messungen in Argon wurden auch hier gut bestätigt gefunden.

2. Für $\pi = \text{const}$ verlaufen die beiden K_1 -Kurven in Fig. 17 parallel, im oberen Teil mit einer Neigung von ca. 1,9 während die

Kurven bei kleineren Abständen wesentlich flacher verlaufen. Die K_2 -Kurve zeigt einen entsprechenden Gang.

3. In Fig. 18 ist die Abhängigkeit von K_1 bei konstantem Druck bzw. Abstand als Funktion des Abstandes bzw. Druckes aufgetragen. Wie zu erwarten ist, liegt eine viel stärkere Abstandsabhängigkeit als Druckabhängigkeit vor. Die Neigung im Punkte P_2 ist um 1,8 grösser als im Punkt P_1 , was recht gut mit der Neigung der K_1 -Kurve für $\pi = 4$, $d = 0,7$ in Fig. 17 übereinstimmt.

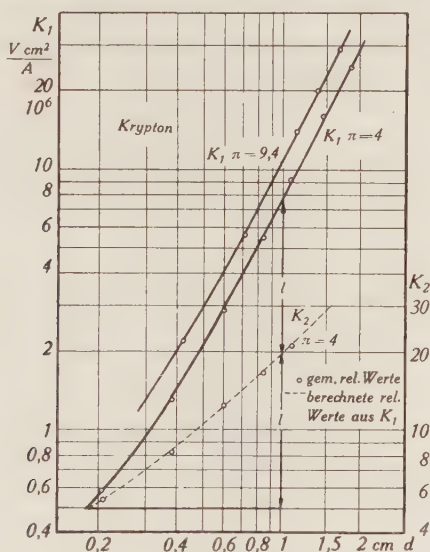


Fig. 17.

Abhängigkeit der Konstanten K_1 und K_2 vom Abstand bei konstantem π . Punktiert: Kurve konstruiert aus K_1 durch Halbierung der Ordinate. Die gemessenen K_2 -Werte (in relat. Einheiten) fallen gut mit der punktierten Linie zusammen.

Schlussfolgerungen: Wenn wir K_1 wieder in der Form $K_1 = c_1 d + c_2 d^2$ darstellen, so überwiegt schon bei relativ kleinen Abständen das quadratische Glied, d. h. die Raumladung spielt eine wesentlich grössere Rolle als bei Helium und Argon, bei grössern Abständen ist sie fast allein ausschlaggebend, die Charakteristik erfüllt dort die Ähnlichkeitsbeziehung weitgehend. Qualitativ lässt sich der stärkere Raumladungseinfluss durch die geringere Beweglichkeit der schwereren Krypton-Atome erklären.

d) *Wasserstoff.* Die Messungen in Wasserstoff sind aus zwei Gründen von besonderem Interesse, erstens weil die Moleküle sehr leicht sind und zweitens weil Stufenprozesse durch m. A. keine Rolle spielen können (vergl. Abschn. I, 5 f)). Wie bereits erwähnt,

gelang es infolge Instabilitäten nicht, die fremdstromfreie Anfangscharakteristik zu messen, an ihrer Stelle mussten die Zündpunktslinien aufgenommen werden. Fig. 19 zeigt eine derartige Schar von Zündpunktslinien für $\pi = 3,82$ und Fig. 20 die daraus ermittelten Werte von K_1 und K_2 .

Resultate: 1. Die allgemeinen Stromdichtebegünstigungsgesetze sind auch hier erfüllt. Die Zündpunktslinien sind anfänglich linear fallende Geraden, weichen aber bei grösserem Strom erheblich davon ab. Messungen bei kleineren Werten von π ergaben schon vom Zündpunkt weg eine erhebliche Krümmung, so dass die Angabe der Anfangsneigung sehr ungenau wird. Bei noch klei-

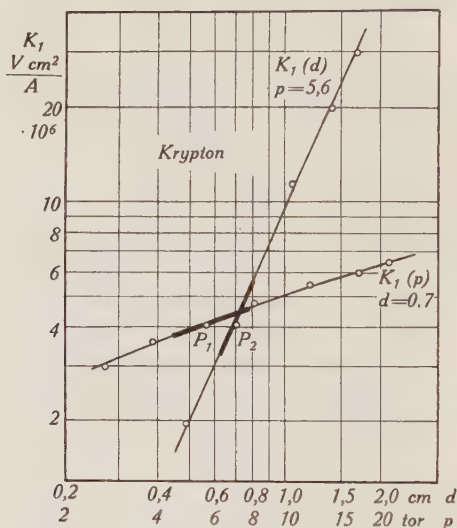


Fig. 18.

Abhängigkeit der Konstanten K_1 vom Druck, bzw. Abstand bei konstantem Abstand bzw. Druck. Krypton.

P_1 und P_2 entsprechen dem gleichen Wertepaar $p = 5,6$, $d = 0,7$.

neren π -Werten, in der Gegend des Zündspannungsminimums und im nahen Weitdurchschlag ergaben sich sogar Charakteristiken, die anfänglich schwach anstiegen und dann fallend wurden (vergl. Abschn. II, 6).

2. Für π konstant weist die K_1 -Kurve (Fig. 20) eine Neigung von 1,5 bis 1,7 auf.

3. Messungen bei konstantem Abstand und variablem Druck ergaben eine sehr geringe Druckabhängigkeit, während bei konstantem Druck die Abstandsabhängigkeit ungefähr gleich war wie bei konstantem π . (FUCKS & KETTEL²¹) fanden für die Zündspan-

nungsabsenkung bei grösseren Werten von π ein ähnliches Verhalten.)

Schlussfolgerungen. Aus der Neigung der K_1 -Kurve muss ge-

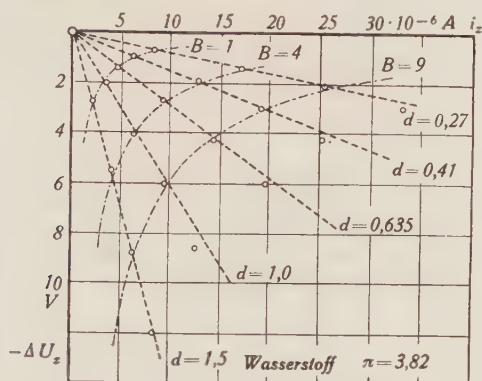


Fig. 19.

Zündpunktlinie für Wasserstoff, $\pi = 3,82$ für verschiedene Schlagweiten.

B : relative Bestrahlungsstärke. $U_0 = 424$ V.

schlossen werden, dass die Stromdichtebegünstigung zum grossen Teil Raumladungseffekten zugeschrieben werden muss, wobei rein

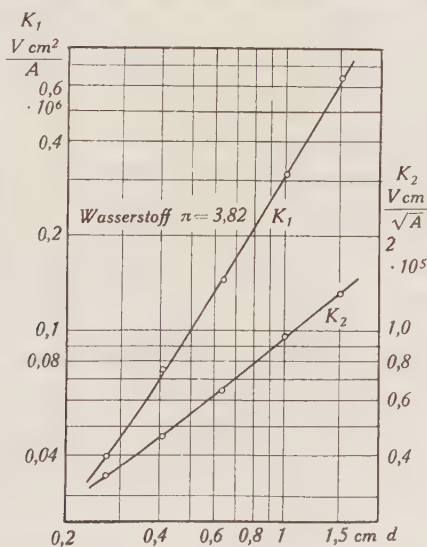


Fig. 20.

Abhängigkeit der Konstanten K_1 und K_2 bei konstantem π . Wasserstoff.

qualitativ eine Deutung durch die Feldstärkeabhängigkeit von γ möglich ist, da γ in diesem E/p Bereich steigt. Daneben müssen

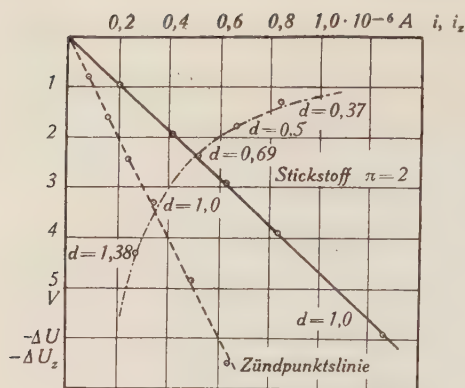


Fig. 21.

Anfangscharakteristik und Zündpunktlinie für Stickstoff $\pi = 2$, $d = 1$. Ferner Zündpunkte für verschiedene Abstände bei $\pi = 2$ und konstanter Vorbestrahlung. Strichpunktiert: berechnete Hyperbel. $U_0 = 284$ V.

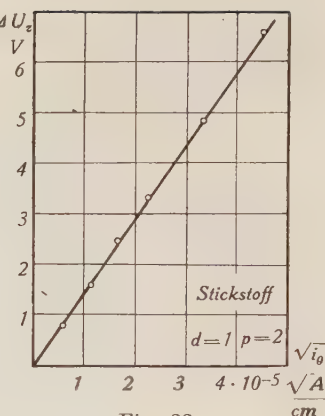


Fig. 22.

Zündspannungsabsenkung ΔU_z als Funktion der Vorbestrahlung. Abszisse im Wurzelmassstab. Stickstoff $p = 2$, $d = 1$, $U_0 = 284$ V.

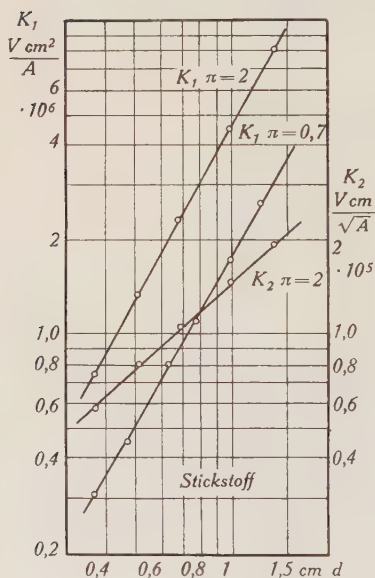


Fig. 23.

Abhängigkeit der Konstanten K_1 und K_2 vom Abstand bei konstantem π . Stickstoff.

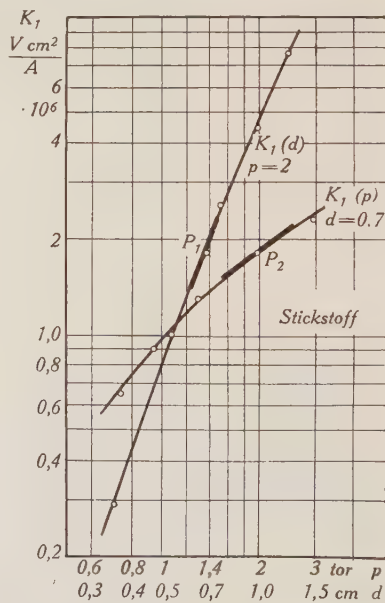


Fig. 24.

Abhängigkeit der Konstanten K_1 vom Druck, bzw. Abstand bei konstantem Abstand, bzw. Druck. Stickstoff. P_1 und P_2 entsprechen dem gleichen Wertepaar $p = 2$, $d = 0.7$.

aber auch Stufenprozesse beteiligt sein, über deren Art auf Grund dieser Messungen nichts gesagt werden kann.

Bemerkenswert ist, dass die Neigungen der Anfangscharakteristiken in der Grössenordnung um mehr als eine 10er Potenz kleiner sind als bei den andern Gasen, was rein qualitativ durch das geringe Molekulargewicht resp. die grosse Wanderungsgeschwindigkeit und die daraus resultierende geringere Raumladung erklärt werden kann.

e) *Stickstoff*. Als weiteres Molekülgas wurde Stickstoff untersucht, der nur im atomaren Zustand metastabile Zustände hat, welche zudem unter der halben Ionisationsspannung liegen⁶⁴), so dass Stufenprozesse durch m. A. keine Rolle spielen können.

Die wichtigsten Messungen sind in Fig. 21—25 zusammengestellt.

Resultate: 1. Die allgemeinen Gesetze der Stromdichtebegünstigung sind gut erfüllt.

2. Für $\pi = \text{const.}$ weisen die beiden K_1 -Kurven (Fig. 23) eine Neigung von ca. 1,75, die K_2 -Kurve eine Neigung von ca. 0,9 auf.

3. Fig. 24 zeigt wiederum die viel grössere Abstandsabhängigkeit bei konstantem Druck als Druckabhängigkeit bei konstantem Abstand. Die Differenz der Neigung im entsprechenden Punktepaar P_1, P_2 beträgt 1,8, was in guter Übereinstimmung mit dem durch die Theorie geforderten Wert von 1,75 steht (aus Fig. 23).

Schlussfolgerungen: Wie bei Wasserstoff müssen wir auch hier den Hauptanteil der Stromdichtebegünstigung Raumladungseinflüssen zuschreiben. Dass die Neigung der Kurve den Wert 2 nicht erreicht, lässt wieder auf das Mitwirken irgendwelcher Stufenprozesse schliessen.

Die viel grösseren Absolutwerte als bei H_2 können qualitativ durch die geringere Ionenbeweglichkeit erklärt werden.

4. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

1. Die allgemeinen Stromdichtebegünstigungsgesetze werden durch die Experimente gut bestätigt, und zwar auch jene neugefundenen Beziehungen, für die bis heute keine experimentellen Unterlagen vorhanden waren. (Gl. 53—61).

2. Die Abstandsabhängigkeit von K_1 bei konstantem π ist in jedem Fall stärker als linear und wird in gewissen Fällen nahezu quadratisch. Je nach dem Exponent sind mehr oder weniger ähnlichkeitsstörende Prozesse vorhanden. Die Frage ob Raumladungseffekte oder Stufenprozesse wirksam sind, muss somit eindeutig

dahin beantwortet werden, dass zwar Stufenprozesse, namentlich bei Edelgasen, eine wichtige Rolle spielen können, dass sie aber nicht als einzige Ursache der Stromdichtebegünstigung anzusehen sind, wie dies gelegentlich vermutet wurde.

4. Die Frage, ob sich die Raumladung auf die γ -Ionisation, auf die lichtelektrische Rückwirkung oder auf die integrale Elektronenionisierung auswirkt, bleibt vorerst noch offen.

5. *Bemerkungen über die möglichen Rückwirkungsprozesse und ihre Feldstärkeabhängigkeit*^{12) 15) 32) 34) 51).}

a) *Die positive Oberflächenionisation.* Die meisten Kenntnisse über die Auslösung von Elektronen durch positive Ionen fassen auf indirekten Methoden^{24) 56).} Wohl liegen direkte Messungen über die Befreiung von Elektronen durch Ionen vor, doch waren die dabei verwendeten Ionengeschwindigkeiten meist viel grösser als bei einer Gasentladung. PENNING³⁷⁾ gelang es, Messungen bis hinunter zu ca. 10 eV durchzuführen, was aber in der Grössenordnung immer noch um 1—2 10er Potenzen zu rasch ist. Dieser Unterschied kann vor allem deshalb von Bedeutung sein, weil die Ionengeschwindigkeiten in den Gasentladungen wesentlich unter der Austrittsarbeit der Elektronen liegen, während sie bei obigen Messungen darüber lagen. Die Berechnung zeigt, dass sich eine Änderung der Kathodenfeldstärke energiemässig nur sehr gering auf die Änderung der kinetischen Energie der Ionen auswirkt. Übrigens ist schon bei 10—20 eV die Elektronenausbeute nur sehr wenig von der Ionengeschwindigkeit abhängig^{37).} Der wirksame Energiebetrag zur Befreiung der Elektronen muss in der potentiellen Energie des Ions liegen, was energiemässig auf keinerlei Widerspruch stösst, da die Ionisierungsenergie meist mehr als die doppelte Austrittsarbeit des Elektrons beträgt.

Der Mechanismus dieser Befreiung ist noch sehr unklar und keine der aufgestellten Hypothesen hat bis heute volle Anerkennung gefunden. U. a. wurde in Betracht gezogen:

1. Reine Feldemission (durch das Feld des Ions).
2. Einfluss der kinetischen Energie, welche das Ion aus dem Mikrofeld mitbringt.
3. Thermische Emission infolge der örtlichen Temperaturerhöhung.
4. Erzeugung eines Photons bei der Neutralisation des Ions und dadurch photoelektrische Befreiung eines 2. Elektrons (TAYLOR⁶¹⁾).

In all diesen Fällen ist eine erhebliche Feldstärkeabhängigkeit der Elektronenbefreiung schlecht denkbar⁵⁵⁾. Besonders erwähnt werden muss aber die Einschränkung, dass nur *solche Abhängigkeiten von der Feldstärke in Betracht gezogen werden dürfen, die von E/p abhängen*, da ja wegen der Gültigkeit des Paschen'schen Gesetzes γ eine Funktion von E/p sein muss, d. h. es müssten Vorgänge mitwirken, die mit der freien Weglänge in Zusammenhang stehen (z. B. Ionengeschwindigkeit oder Rückdiffusion der Elektronen, siehe Abschn. II, 5 d). Ist schon eine stark positive Feldstärkeabhängigkeit von γ schlecht zu erklären, so ist eine Abnahme von γ mit zunehmender Feldstärke noch unverständlicher. Die Berechnung von γ aus der Gl. (4) gibt jedoch in vielen Fällen eine z. T. stark fallende Kurve ^{3) 12) 21) 25) 30) 31).}

Das charakteristische Merkmal der positiven Oberflächenionisation ist in jedem Fall, dass γ nur von der Kathodenfeldstärke abhängt und nicht von Feldverzerrungen im Gasraum.

b) *Lichtelektrische Rückwirkung*. Die photoelektrische Wirkung des Lichtes einer Funkenentladung ist schon lange bekannt und es konnte sogar nachgewiesen werden^{23) 41) 59)}, dass die Strahlung z. T. so kurzwellig ist, dass sie gasionisierend wirkt. Der Effekt scheint allerdings nur bei grossen Werten von π vorhanden zu sein. Im Gebiete kleiner π -Werte spielt in erster Linie die photoelektrische Wirkung an der Kathode eine Rolle. Ihre Existenz konnte z. T. direkt nachgewiesen werden. So zeigte Costa⁸⁾, dass in einer unselbständigen Wasserstoffentladung bei niedrigen Drucken 50 bis 100% der Nachlieferungselektronen photoelektrisch ausgelöst werden. Ähnliche Versuche in Luft⁹⁾ ergaben für die lichtelektrische Rückwirkung einen Anteil von 20—50%.

Während der Durchschlag bei grossen Werten von π vermutlich ausschliesslich durch Elektronenionisierung und photoelektrische Wirkung zustande kommt, muss bei kleinen π -Werten auf Grund der Aufbauzeiten trotz der Bedeutung des lichtelektrischen Effektes an der Mitwirkung der positiven Ionen festgehalten werden. In der Nähe des Zündspannungsminimums liegen nämlich die Aufbauzeiten der Entladungen in der Grössenordnung 10^{-4} — 10^{-5} sec, was ungefähr mit Berechnungen auf Grund der Ionendurchschlagstheorie übereinstimmt²⁾.

Fassen wir das γ der Gl. (4) nicht im Sinne einer Elektronenbefreiung durch positive Ionen, sondern durch Photonen auf, so folgt, dass γ gar nicht mehr in erster Linie von der Kathodenfeldstärke abhängt, sondern von der Feldstärke im Gasraum. Fallende γ -Funktionen lassen sich zwangslos durch die Anregungsfunktionen

erklären und wie Rogowski⁴⁹⁾ gezeigt hat, ist auch bei fallendem γ eine Ionisierungsbegünstigung durch Raumladung möglich.

c) *Wirkung der metastabilen Atome an der Kathode.* Neben der Wirkung der m. A. im Raum muss auch mit ihrer Wirkung an der Kathode gerechnet werden, indem sie durch Abgabe ihrer Energie Elektronen befreien können ³²⁾ ³⁶⁾ ⁴⁷⁾ ⁵⁰⁾. Diese Art der Elektronenbefreiung kann aber im allgemeinen nur von sekundärer Bedeutung sein.

d) *Rückdiffusion von Elektronen.* Es wurde bereits im Zusammenhang mit der Bestimmung des Photostromes darauf hingewiesen, dass gar nicht alle Elektronen, welche tatsächlich die Kathode ursprünglich verlassen, für die Entladung wirksam sind, sondern dass ein Teil davon infolge Reflexion zur Kathode zurückkehren. Diese Erscheinung muss sinngemäss auch bei den Rückwirkungselektronen berücksichtigt werden. In der Literatur wurde zwar schon gelegentlich darauf hingewiesen²¹⁾ ²⁹⁾ ³²⁾, doch blieb sie im allgemeinen unberücksichtigt. Ihre Bedeutung hängt wesentlich vom Verhältnis der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen zur Weglängenspannung ab. Ist dieses klein gegen 1, so werden praktisch keine Elektronen reflektiert, ist es dagegen gross gegen 1, so kann mehr als die Hälfte der die Kathode verlassenden Elektronen wieder zu dieser zurückkehren.

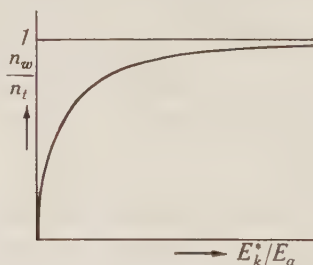


Fig. 25.

Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Zahl der „wirksamen“ Elektronen n_w und der Weglängenspannung vor der Kathode E_k^* .

(n_t = Zahl der total befreiten Elektronen,

E_a = Äquivalentspannung der Austrittsgeschwindigkeit.)

Das Verhalten ist schematisch in Fig. 25 dargestellt. Da die Weglängenspannungen in den niedrigen Druckbereichen in der Grössenordnung 0,1—1 Volt liegen, kann schon bei mässigen Austrittsgeschwindigkeiten eine erhebliche Feldstärkeabhängigkeit resultieren.

Über die Austrittsgeschwindigkeiten ist wenig bekannt, im Falle photoelektrischer Elektronenbefreiung können sie aber erheb-

liche Beträge erreichen, sowohl bei Entladungsphotonen wie auch bei Rekombinationsphotonen.

Im Falle lichtelektrischer Rückwirkung bedeutet die Rückdiffusion, dass die Photonenerzeugung zwar nur eine Funktion der Feldverteilung im Gasraum ist, aber dass der „wirksame“ Elektronenstrom doch von der Kathodenfeldstärke abhängt; es kann somit auf Grund der Gl. (4) eine mit E fallende γ -Kurve resultieren, aber die Rückwirkung kann trotzdem mit steigender Kathodenfeldstärke zunehmen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Rückdiffusion nicht etwa den generellen Verlauf der γ -Kurve beeinflussen kann, dass sie aber eine merkliche Abhängigkeit von der Kathodenfeldstärke bewirken kann.

e) *Polaritätseffekte*. Es wurde schon mehrfach versucht, die Feldstärkeabhängigkeit der positiven Oberflächenionisation mit Polaritätseffekten bei Entladungen zwischen konzentrischen Zylindern in Beziehung zu bringen. Die gezogenen Schlüsse können aber nur dann als richtig anerkannt werden, wenn man die lichtelektrische Wirkung ausschliesst, denn infolge der Inhomogenität der Feldstärke könnten auf Grund der lichtelektrischen Rückwirkung andere Polaritätseffekte mitwirken.

6. Einschränkung in der Gültigkeit der Wurzelgesetze.

Aus den theoretischen Betrachtungen folgt eindeutig, dass fallende Charakteristik und Wurzelgesetze praktisch dieselbe physikalische Bedeutung haben. Aus den bisherigen Veröffentlichungen ist man versucht, den Schluss zu ziehen, dass den Wurzelgesetzen universelle Bedeutung zukommt. Das stimmt nun nicht. Die Wurzelgesetze sind nur als sehr verbreiteter Spezialfall aufzufassen. Es sind nämlich Entladungsformen bekannt, bei denen die Charakteristiken nicht fallend sind, sondern vom Zündpunkt weg steigen und erst später fallen. Dabei sind zwei Fälle möglich:

1. Die Krümmung nach unten erfolgt noch im Bereiche des Townsendstromes. Der schematische Verlauf der Charakteristik ohne und mit Bestrahlung entspricht dann etwa Fig. 26. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Wurzelgesetze nicht mehr gültig sein können und dass die Zündpunktlinien keine Geraden mehr sind. Dagegen bleibt die Tatsache einer Erniedrigung der Funkenzündspannung (welche sich von der Anfangsspannung der selbständigen Entladung unterscheidet) bestehen. Derartig gekrümmte Anfangscharakteristiken wurden von PENNING & ADDINK³⁹⁾ und BÜTTNER⁷⁾ im Neon-Argon-Gemisch gefunden, von SEELIGER und

SCHMEKEL⁵²⁾ im Neon-Helium-Gemisch, ferner wurde, wie bereits in Abschn. II, 3 d) erwähnt, bei kleinen π -Werten in Wasserstoff ein derartiger Verlauf gemessen.

2. Die Kurve bleibt horizontal oder steigend bis zu grossen Stromstärken. Der schematische Verlauf wurde bereits in Fig. 3 dargestellt. Die „bestrahlten“ Kurven münden asymptotisch in die „unbestrahlte“ ein. Ob bei grösseren Stromstärken der Umschlag in eine andere Entladungsform (Glimmentladung, Bogenentladung) stetig oder sprunghaft erfolgt, ist ohne Belang, da bei so grossen

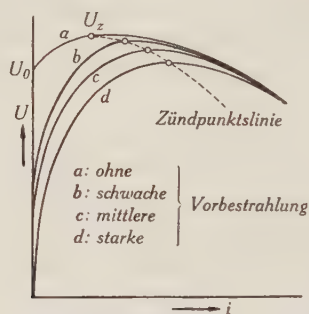


Fig. 26.

Schema der Stromspannungscharakteristik bei steigender und fallender Anfangscharakteristik ohne und mit Vorbestrahlung.

Stromdichten der Einfluss einer schwachen Bestrahlung auf die Charakteristik und somit auf die Funkenzündspannung praktisch unmerklich ist. Ein derartiges Verhalten wurde in Stickstoff bei grösseren π -Werten gefunden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in den Laboratorien der Cerberus G.m.b.H. in Bad-Ragaz durchgeführt, und ich spreche der Geschäftsleitung für das grosszügige Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank aus.

Ferner möchte ich Herrn Prof. Dr. F. TANK, Vorsteher des Instituts für Hochfrequenztechnik der E.T.H. Zürich, für sein förderndes, wohlwollendes Interesse am Fortgang der Arbeit herzlich danken.

Literatur.

- 1) M. ARNOLD, Phys. Zs. **40**, 687, 1939.
- 2) W. BARTHOLOMEYEZYK, Zs. f. Phys. **116**, 235, 1940.
- 3) W. E. BOWLS, Phys. Rev. **53**, 293, 1938.
- 4) H. BETHE, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/1, S. 452.
- 5) C. BRINKMANN, Zs. f. Phys. **111**, 737, 1939; Arch. f. Elektrot. **33**, 121, 1939.
- 6) C. BRINKMANN, Arch. f. Elektrot. **33**, 1, 1939.

- 7) H. BÜTTNER, Zs. f. Phys. **111**, 750, 1939.
- 8) H. COSTA, Zs. f. Phys. **113**, 531, 1939.
- 9) H. COSTA, Zs. f. Phys. **116**, 508, 1940.
- 10) K. T. COMPTON & P. M. MORSE, Phys. Rev. **30**, 305, 1927.
- 11) C. DEIMEL, Phys. Zs. **37**, 610, 1936.
- 12) M. J. DRUYVESTEYN & F. M. PENNING, Rev. Modern Phys. **12**, 87, 1940.
- 13) A. v. ENGEL & M. STEENBECK, Elektr. Gasentladungen. Jul. Springer 1934.
- 14) E. FLEGLER & H. RAETHER, Phys. Zs. **36**, 829, 1935; Zs. f. techn. Phys. **16**, 435, 1935; Zs. f. Phys. **99**, 635, 1936; **103**, 315, 1936.
- 15) V. J. FRANCIS & H. G. JENKINS, Rep. on Progr. in Phys. **7**, 230, 1940.
- 16) W. FUCKS, Zs. f. Phys. **92**, 467, 1934; **98**, 666, 1936.
- 17) W. FUCKS & W. SEITZ, Naturwissenschaften **24**, 336, 1936; Phys. Zs. **37**, 813, 1936; Zs. f. techn. Phys. **17**, 387, 1936; Zs. f. Phys. **103**, 1, 1936.
- 18) W. FUCKS & H. BONGARTZ, Zs. f. techn. Phys. **20**, 205, 1939.
- 19) W. FUCKS & G. SCHUHMACHER, Zs. f. Phys. **112**, 605, 1939.
- 20) W. FUCKS & G. SCHUHMACHER, Naturwissensch. **28**, 110, 1940.
- 21) W. FUCKS & F. KETTEL, Zs. f. Phys. **116**, 657, 1940.
- 22) W. FUCKS & H. BONGARTZ, Zs. f. Phys. **120**, 463, 1943.
- 23) E. GREINER, Zs. f. Phys. **81**, 543, 1933.
- 24) A. GÜNTERSCHULZE, W. BÄR & A. WINTER, Zs. f. Phys. **111**, 208, 1938.
- 25) D. H. HALE, Phys. Rev. **54**, 241, 1938.
- 26) W. DE GROOT & F. M. PENNING, Handb. d. Phys. XXIII/1, S. 175.
- 27) A. HOFFMANN, Zs. f. Phys. **119**, 223, 1942.
- 28) G. HOLST & E. OOSTERHUIS, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923.
- 29) A. A. KRUIHOF & F. M. PENNING, Physica **3**, 515, 1936.
- 30) A. A. KRUIHOF & F. M. PENNING, Physica **4**, 430, 1937; **5**, 203, 1938.
- 31) A. A. KRUIHOF & F. M. PENNING, Physica **7**, 519, 1940.
- 32) L. B. LOEB, Rev. Modern Phys. **8**, 267, 1936.
- 33) L. B. LOEB & J. M. MEEK, Journ. appl. Phys. **11**, 438 und 459, 1940.
- 34) R. W. LUNT, A. v. ENGEL & J. M. MEEK, Rep. on Prog. in Phys. **8**, 338, 1941.
- 35) J. M. MEEK, Phys. Rev. **57**, 722, 1940; **58**, 196, 1940; Proc. Phys. Soc. **52**, 547 und 822, 1940*); Journ. Franklin Inst. **230**, 229, 1940; Journ. Inst. Electr. Eng. **89**, 335, 1942.
- 36) J. MEISSNER, Zs. f. Phys. **117**, 325, 1941.
- 37) F. M. PENNING, Physica **8**, 17, 1928.
- 38) F. M. PENNING, Zs. f. Phys. **46**, 335, 1928; **57**, 732, 1929; **72**, 338, 1931; **78**, 454, 1932; Physica **10**, 47, 1930; **12**, 65, 1932.
- 39) F. M. PENNING & C. C. J. ADDINK, Physica **1**, 1007, 1934.
- 40) H. RAETHER, Phys. Zs. **107**, 91, 1937; **112**, 486, 1939; **117**, 375 und 524, 1940; Naturwissenschaft **28**, 749, 1940; Arch. f. Elektrot. **34**, 49, 1940; Elektrot. Zs. **63**, 301, 1942.
- 41) H. RAETHER, Zs. f. Phys. **110**, 611, 1938.
- 42) W. RIEMANN, Zs. f. Phys. **122**, 216, 1943.
- 43) W. ROGOWSKI, Arch. f. Elektrot. **25**, 551, 1931.

*) Diese Arbeiten betitelt: „The variation of sparking potential with initial photoelectric current“ konnten infolge der gegenwärtigen Umstände nicht im Original angesehen werden.

- ⁴⁴⁾ W. ROGOWSKI & W. FUCKS, Arch. f. Elektrot. **29**, 362, 1935.
 - ⁴⁵⁾ W. ROGOWSKI & A. WALLRAFF, Zs. f. Phys. **97**, 758, 1935.
 - ⁴⁶⁾ W. ROGOWSKI, Zs. f. Phys. **100**, 1, 1936.
 - ⁴⁷⁾ W. ROGOWSKI & A. WALLRAFF, Zs. f. Phys. **102**, 183, 1936; **106**, 212, 1937.
 - ⁴⁸⁾ W. ROGOWSKI & A. WALLRAFF, Zs. f. Phys. **108**, 1, 1938.
 - ⁴⁹⁾ W. ROGOWSKI, Zs. f. Phys. **114**, 1, 1939.
 - ⁵⁰⁾ W. ROGOWSKI, Zs. f. Phys. **115**, 261, 1940.
 - ⁵¹⁾ W. ROGOWSKI, Zs. f. Phys. **117**, 265, 1941.
 - ⁵²⁾ R. SEELIGER & S. SCHMEKEL, Phys. Zs. **26**, 471, 1925.
 - ⁵³⁾ R. SCHADE, Zs. f. Phys. **105**, 595, 1937.
 - ⁵⁴⁾ R. SCHADE, Zs. f. techn. Phys. **18**, 595, 1937; Phys. Zs. **38**, 1021, 1937; Naturwissensch. **25**, 568, 1937; Zs. f. Phys. **108**, 353, 1938.
 - ⁵⁵⁾ R. SCHADE, Zs. f. Phys. **111**, 437, 1939.
 - ⁵⁶⁾ R. SCHÖFER, Zs. f. Phys. **110**, 21, 1938.
 - ⁵⁷⁾ H. SCHOLTHEIS, Arch. f. Elektrot. **34**, 237, 1940.
 - ⁵⁸⁾ W. SCHULZE, Zs. f. Phys. **78**, 92, 1932.
 - ⁵⁹⁾ W. SCHWIECKER, Zs. f. Phys. **116**, 562, 1940.
 - ⁶⁰⁾ C. STOERK, Elektrot. Zs. **52**, 43, 1931.
 - ⁶¹⁾ J. B. TAYLOR, Phil. Mag. **3**, 753, 1927; Proc. Roy. Soc., London **114**, 73, 1927.
 - ⁶²⁾ M. TOEPLER, Phys. Zs. **40**, 206, 1939.
 - ⁶³⁾ J. S. TOWNSEND, Marx: Handb. der Rad. I, 1920.
 - ⁶⁴⁾ W. UYTERHOEVEN, Elektr. Gasentladungslampen, Jul. Springer 1938.
 - ⁶⁵⁾ H. J. WHITE, Phys. Rev. **48**, 113, 1935.
-

Universalmessgerät für spektrale und integrale Licht- und Farbmessungen *)

von **Friedrich Mäder** (Bern).

(3. II. 1945.)

Zusammenfassung: Heterochrome Photometrie und Kolorimetrie verlangen die Verwirklichung von Strahlungsmessgeräten mit vorgeschriebenen Empfindlichkeitskurven. Das Prinzip der spektralen Zerlegung und geometrischen Ausblendung in der Ebene des Spektrums bietet Möglichkeiten, die bisher noch nicht voll ausgeschöpft worden sind. Es wurde ein Universalmessgerät konstruiert, welches, auf dem genannten Prinzip beruhend, folgende Arten von Messungen auszuführen gestattet:

Spektrale Messungen:

Direkte Aufnahmen von Durchlässigkeitskurven von Filtern.

Direkte Aufnahmen von Reemissionskurven von Pigmenten.

Direkte Aufnahmen von Energieverteilungskurven.

Vergleich von Energieverteilungen.

Integrale Messungen:

$V(\lambda)$ -getreue Bewertung von Lichtstrahlungen.

Bestimmung der Farbkomponenten und Farbkoordinaten von Selbstleuchtern in irgendeinem Farbmesssystem.

Bestimmung der Farbkoordinaten von Rückstrahlern bezogen auf eine vorgeschriebene Bezugsbeleuchtung.

Die Stärke des Apparates besteht, abgesehen davon, dass die Vorzüge aller bekannten Anpassungsprinzipien ausgenutzt werden, darin, dass die Blendenformen nicht rechnerisch, sondern empirisch bestimmt und nachkorrigiert werden können, bis die geforderte Durchlässigkeitsfunktion auf 1—2% genau erreicht ist.

Die $V(\lambda)$ -getreue Bewertung der Durchlässigkeit von beliebig gefärbten Glasfiltern erfolgt auf durchschnittlich 0,002, die Bewertung der Farbkoordinaten auf 0,002 genau.

Problemstellung.

Das mittlere Normalauge ist definiert durch die drei international festgelegten, in Fig. 1 dargestellten Normalreizfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ ¹⁾. Es müssen Apparate geschaffen werden, die diese Funktionen experimentell verwirklichen, d. h. die für eine Energiestrahlung $S(\lambda)$ direkt die Integrale

$$X = \int S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \quad Y = \int S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \quad Z = \int S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

*) Dissertation Bern 1945. Siehe auch die vorläufige Mitteilung H.P.A. 16, 419, 1943.

abzulesen gestatten, aus denen dann die Farbkoordinaten

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

berechnet werden können. Damit ist unsere Aufgabe, eine rein physikalisch technische, allgemein umschrieben.

Zur Entlastung späterer Abschnitte sei kurz daran erinnert, wie man dazu kam, das an subjektiven Erscheinungen so reiche Gebiet der Bewertung von Licht und Farben in eine so straffe und abstrakte Form zu kleiden.

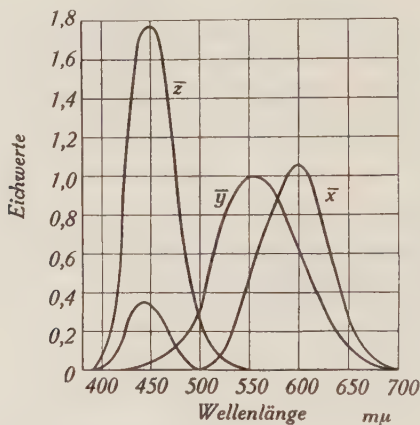


Fig. 1.

IBK-Normalreizkurven für das energiegleiche Spektrum.

Das Urteil über Helligkeit und Farbe einer Lichtquelle ist eine rein subjektive Angelegenheit unseres Empfindungsvermögens. Kein Mensch erfährt je, was der andere empfindet. Dies stört aber nicht, solange beide über den Gebrauch der Worte rot, grün usw. einig sind.

Ein schärferer Vergleich der Sehqualitäten ist nun möglich, indem jedem Beobachter zwei Flächen zum Vergleich dargeboten werden, von denen die eine durch Veränderung von „Intensität“, „Ton“ und „Sättigung“ der anderen in jeder Beziehung gleichgemacht werden soll. Die Herstellung solcher „Farbgleichungen“ durch Mischen von spektralreinen Lichtern bildet die Grundaufgabe der subjektiven Kolorimetrie. Es stellt sich heraus, dass 80% der Beobachter recht einheitliche Resultate erhalten, so dass es einen Sinn hat, ein mittleres normales Auge zu definieren²⁾. Da sich ferner zeigt, dass es drei Lichter braucht, um ein beliebiges zu ermischen und dass lineare Mischungsgesetze gelten (GRASSMANN),

darf man die Gesamtheit der an vielen Menschen gewonnenen Ergebnisse für ein beliebiges Licht mit den drei „Komponenten“ R , G , B in die Form

$$R = \int S(\lambda) r(\lambda) d\lambda, \quad G = \int S(\lambda) g(\lambda) d\lambda, \quad B = \int S(\lambda) b(\lambda) d\lambda$$

kleiden. Hierin sind $r(\lambda)$, $g(\lambda)$, $b(\lambda)$ Gewichtsfunktionen, welche angeben, in welchem Mass der spektrale Anteil $S(\lambda)d\lambda$ zur „Rot“- , „Grün“- und „Blau-Komponente“ beiträgt. Der zweidimensionalen Mannigfaltigkeit der Verhältnisse $R:G:B$ können die „Farbpunkte“ oder „Farborte“ innerhalb eines Dreiecks, des sog. Farbdreiecks, zugeordnet werden.

Wichtig ist nun die Feststellung, dass die Aussage, wonach zwei Lichter gleich seien, invariant ist gegenüber einer linearen Transformation

$$\begin{aligned} r'(\lambda) &= a_{11} r(\lambda) + a_{12} g(\lambda) + a_{13} b(\lambda) \\ g'(\lambda) &= a_{21} r(\lambda) + a_{22} g(\lambda) + a_{23} b(\lambda) \\ b'(\lambda) &= a_{31} r(\lambda) + a_{32} g(\lambda) + a_{33} b(\lambda) \end{aligned}$$

In der Tat ist das Zusammenfallen zweier Farbpunkte von der Wahl des Koordinatensystems, d. h. von der Lage des Bezugsdreiecks unabhängig. Die erwähnten Messungen bestimmen also die $r(\lambda)$, $g(\lambda)$, $b(\lambda)$ nur bis auf eine lineare Transformation. Das heisst nun nicht, dass die Ecken durch gar kein Merkmal ausgezeichnet seien. Messungen an Beobachtern, die der „Normale“ als „offensichtlich Rotblinde“ bezeichnet, zeigen, dass diese solche Farbpunkte, die auf den Geraden eines Geradenbündels mit ziemlich bestimmtem Schnittpunkt liegen, nicht unterscheiden können. Man sagt, ihnen fehle die „Rotfunktion“, und es ist nicht abwegig, den erwähnten Schnittpunkt als Ort der Rotfunktion des Normalen zu betrachten. Für die Grün- und Blau-Funktion ist die Frage nicht so einfach lösbar. Von dieser Unbestimmtheit in der Auszeichnung des Bezugsdreiecks hat man, wie unten noch gezeigt wird, Gebrauch gemacht. Soviel über das, was man aus dem Urteil „gleich“ herausholen kann.

Das an die Entschlusskraft des Beobachters viel höhere Ansprüche stellende photometrische Urteil „gleichhell“ bei verschiedenfarbigen Flächen führt bei verschiedenen Menschen, sofern sie im oben erwähnten kolorimetrischen Sinn als normal erkannt worden sind, ebenfalls noch zu recht einheitlichen Ergebnissen, und die in der Kolorimetrie weitgehend gültige Linearität ist in der subjektiven Photometrie stark verschiedenfarbiger Lichter wenigstens auf einige Prozent gewährleistet^{3) 4)}. Es ist daher berechtigt, die

an vielen Beobachtern gewonnenen Ergebnisse des Vergleichs spektralreiner Lichter in die Form

$$B = \text{Konst.} \int S(\lambda) V(\lambda) d\lambda .$$

zu bringen; in Worten: eine lichttechnische Grösse, z. B. die Leuchtdichte B soll aus Energieverteilung $S(\lambda)$ und Hellempfindlichkeitsfunktion $V(\lambda)$ linear darstellbar sein.

Photometrie und Kolorimetrie sind verknüpft in der Abney'schen Beziehung

$$V(\lambda) = \alpha r(\lambda) + \beta g(\lambda) + \gamma b(\lambda) .$$

Man kann diese Beziehung als Ausdruck der Tatsache auffassen, dass ein Licht nicht farbig sein kann, ohne zugleich auch hell zu sein und dass die spektralen Komponenten nicht additiv zum Helligkeitseindruck beisteuern, ohne zugleich additiv zu den einzelnen Farbfunktionen beizutragen⁵⁾. α, β, γ hängen mit $r(\lambda), g(\lambda), b(\lambda)$ von der Wahl des Bezugsdreiecks ab.

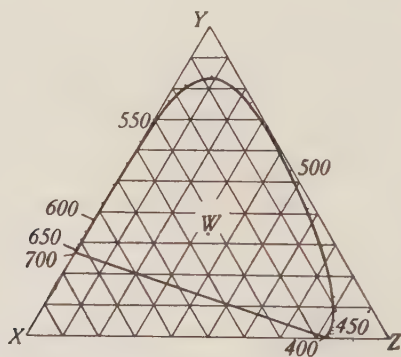


Fig. 2.

IBK-Farbdreieck.

Im Jahre 1924 konnte die Internationale Beleuchtungskommission $V(\lambda)$ festlegen⁶⁾.

Bei der im Jahre 1931¹⁾ erfolgten Festsetzung der sog. Normalreizkurven $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ liess sich die genannte Körperschaft von folgender Überlegung leiten: Die Farbmess technik interessiert sich nicht für den Streit der Wissenschaftler um die physiologisch natürliche Lage der Dreiecksecken, und man wählt drei Funktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ derart, dass sie Linearformen der Beobachtungsergebnisse $r(\lambda)$, $g(\lambda)$, $b(\lambda)$ sind, dass ferner in der Abney'schen Beziehung der grösste Koeffizient β zu 1, die beiden andern zu Null

werden und dass die von den Funktionen und der λ -Achse umschlossenen Flächen gleichen Inhalt haben. Dies hat den Vorteil, dass total nur drei Funktionen konventionell festgelegt werden müssen, nämlich $\bar{x}(\lambda)$, $V(\lambda) = \bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$, dass die Abney'sche Beziehung auf einfachste Weise erfüllt ist und dass der Farbort des energiegleichen Spektrums $S(\lambda) = \text{konst.}$ in den Weisspunkt, die Dreiecksmitte, fällt (siehe Fig. 2). Obschon zwar die X-Ecke der „wahren“ Rot-Ecke recht nahe liegt, soll trotzdem die neutrale Bezeichnung \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} daran erinnern, wie wenig mehr diese Funktionen mit „Farbe“ als Empfindung zu tun haben.

Dies zur Erläuterung, weshalb die Grundprobleme der objektiven Photometrie und Kolorimetrie mit der Realisierung von $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ gelöst sind.

Prinzip der Apparatur.

Zur Verwirklichung vorgeschriebener Empfindlichkeitsfunktionen stehen im wesentlichen zwei Wege offen: derjenige der flächenhaften Filterung durch Glas- oder Flüssigkeitsfilter und derjenige der spektralen Zerlegung und Ausblendung durch geeignet geformte Blenden in der Ebene des Spektrums. Während man bei den Filtern an die Absorptionskurven gewisser Chemikalien oder Farbgläser gebunden ist, macht der zweite Weg das Problem zu einem geometrischen, bei dem im Prinzip jede Kurve ohne Einschränkung zeichnerisch und mechanisch-konstruktiv hergestellt werden kann.

Das Verdienst, erstmals eine auf diesem Prinzip beruhende Apparatur gebaut zu haben, gebührt Ives⁷⁾ 8). Die Blendenform wurde rechnerisch ermittelt. Als Empfänger diente eine Thermo-säule. Die Empfindlichkeit war dementsprechend gering. Das Gerät war aber auch nicht für laufende Messungen an beliebigen Lichtquellen bestimmt.

Die relative Genauigkeit des rein geometrischen Verfahrens ist an den Stellen kleiner Blendenöffnung nicht eben befriedigend. Köhler⁹⁾ hat daher versucht, die Vorzüge beider Verfahren zu kombinieren, indem die rohe Formung der Empfindlichkeitskurve einem ganz oder teilweise in den Strahlengang geschobenen Vorfilter übertragen wurde, so dass mehr nur die Feinanpassung geometrisch vorzunehmen war. Bei partieller Abdeckung des Spektrums mit Filtern ist eine rechnerische Ermittlung der Blendenform zu gewagt. Die gewünschte Form wurde daher mittelst einer bekannten

Eichstrahlung durch Einschieben einer Reihe von in den Strahlengang hineinragenden Stahlnadeln direkt eingestellt. In Unkenntnis des später von HAMAKER und BEEZHOLD¹⁰⁾ entdeckten Trägheitseffektes bei niedrigen Beleuchtungsstärken wurde noch ein Selen-Photoelement als Empfänger verwendet. Der Apparat befriedigte in dieser Hinsicht nicht und wurde daher nur für photometrische Zwecke ($V(\lambda)$) ausgebaut.

Auch BERTLING¹¹⁾ hat die Ives'sche Schablonenmethode wieder empfohlen.

Recht vollkommene Geräte mit doppelter prismatischer Zerlegung und Kalium-Vakuumpzelle wurden von VOOGD¹²⁾ und VAN ALPHEN und BOUMA^{13) 14) 15)} gebaut. VOOGD verwirklicht $V(\lambda)$. VAN ALPHEN und BOUMA zerlegen das Spektrum mit Schablonen in 8 Bezirke, welche Anzahl zur Farb-Bewertung beliebig zusammengesetzter Strahlungen ausreichen soll. Die Diaphragmen wurden nach berechneten Zeichnungen verkleinert photographiert. Zur Eichung diente eine Wolfram-Glühlampe bekannter Farbtemperatur.

In diesem Zusammenhang verdient auch HARDY'S^{16) 17)} registrierendes Spektralphotometer besondere Beachtung. Dieser äusserst sinnreiche Apparat ist ein objektives Spektral-Flimmerphotometer mit Doppelmonochromator, zwei Strahlengängen und vollautomatischem Abgleich derart, dass vom zu untersuchenden Pigment und vom MgO-Vergleichsschirm die gleichen Lichtmengen zurückgeworfen werden. Der Apparat liefert rasch und exakt Durchlässigkeits- und Reemissionskurven auf Koordinatenpapier. Das Spektralband wird konstant, und zwar in der einfacheren Ausführungsform auf 10 nm gehalten. Der Vorschub erfolgt prop. λ . Mit dem Vorschub und der Schreibvorrichtung sind mechanische Integratoren gekoppelt, die direkt die Integrale X , Y und Z geben. Der Apparat gestattet nicht, mit anderen Lichtquellen als der eingebauten zu arbeiten.

Bis dahin hat keiner der Autoren den Reichtum an Möglichkeiten, die das geometrische Prinzip in Kombination mit der flächenhaften Filterung sowohl in kolorimetrischer wie in photometrischer Hinsicht bietet, voll ausgeschöpft. Hier setzt unser Versuch zur Schaffung eines nicht zu komplizierten, allerdings auch nicht allzu exakt arbeitenden Universalgerätes für spektrale *und* integrale Messungen ein, welches die eingangs in der Zusammenfassung aufgezählten Aufgaben zu lösen gestattet.

Konstruktion.

In diesem Abschnitt soll der allgemeine Aufbau des Apparates sowie die praktische Lösung einiger Probleme, die bei der Konstruktion auftauchen, besprochen werden.

Das in Fig. 3 dargestellte 90 cm lange Metallgehäuse und die darin fest montierte Optik wurde von KÖNIG schon 1934 als künstliches Präzisionsauge KPA III verwendet⁹⁾. Der Achromat L_1 , das geradsichtige Amici-Prisma P und der Achromat L_2 entwerfen vom Licht, das durch den Eingangsspalt in den Apparat gelangt, in der Ebene dd' ein Spektrum. Zur Veranschaulichung der Art

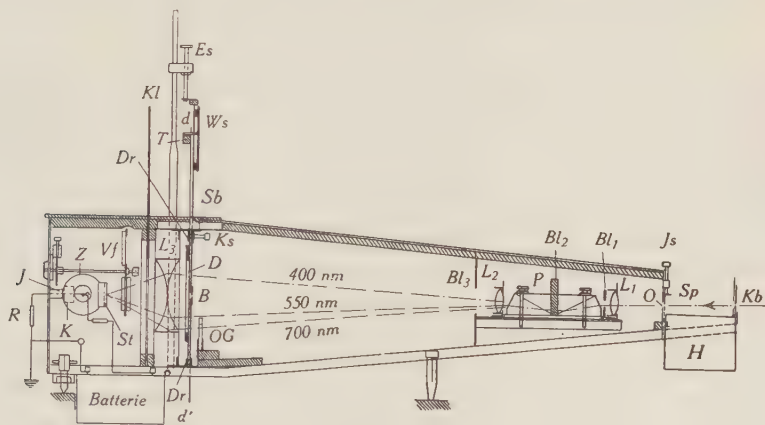


Fig. 3.

Schematischer Aufriss des Gerätes.

der Dispersion $\frac{ds}{d\lambda}$ sind in Fig. 3 die Strahlen des Lichtes von 700, 550 und 400 nm in richtigen Abstandsverhältnissen angedeutet. Der Abstand s von 400 bis 700 nm beträgt in der Ebene dd' 8 cm. In dieser Ebene befindet sich an Stelle des beim KPA III verwendeten Filterhalters mit verstellbarer Nadelblende ein festes Diaphragma D . Dahinter folgt die Linse L_3 , durch die alle Strahlen in die Kalium-Vakuum-Photozelle Z (Philips Type 3510) hineingeworfen werden. Zur Messung des Photostroms dienen Hochohmwiderstände und eine symmetrische Triodenbrücke. Der Dunkelstrom der Zelle wird mittelst eines besonderen Potentiometerkreises kompensiert. Der Ausschlag des Anzeigeinstrumentes, eines Lichtmarkengalvanometers, wird nur dann kompensiert, wenn hohe Präzision verlangt ist. Die Ablesung erfolgt in diesem Falle an einem Präzisionsspannungsteiler, an welchem man die Kompen-

sationsspannung abgreift. Bei Messungen zweiter Präzision wird der Ausschlag des Galvanometers oder des an seiner Stelle eingeschalteten Koordinatenschreibers (Siemens) direkt abgelesen.

Unmittelbar vor dem Diaphragma kann ein Schieber *Sb* mit einer horizontalen Spaltblende *B* vertikal durch das Spektrum bewegt werden. Die Blendenöffnung hat die Breite und leicht gekrümmte Form des Eingangsspaltbildes in der Diaphragmenebene. Bei dem zum später beschriebenen engeren Eingangsspalt gehörenden Spektralblendenschieber beträgt die Breite der Blendenöffnung 1 mm, bei dem zum weiteren Eingangsspalt gehörenden 2 mm. Wenn in den folgenden Ausführungen über die Verwendung des engeren oder weiteren Eingangsspalt es berichtet wird, so führte man dabei die spektralen Messungen oder Eichungen immer mit dem zugehörigen Spektralblendenschieber aus. Am obern aus dem Gehäuse herausragenden Ende ist eine Wellenlängenskala *WS* angebracht. Ein Zeiger, der am Träger *T* montiert und damit fest mit dem Gehäuse verbunden ist, gibt bei richtiger Stellung des Eingangsspalt es die Wellenlänge des Hauptlichtes an, das durch den Spalt fällt. Wegen des hier angewendeten Abbe'schen Prinzips brauchen an die Schiebereinstellschraube *Es* keine grossen Anforderungen gestellt zu werden. Durch den Spektralblendenschieber wird der früher zur Einstellung der Nadelblenden verwendete Monochromator entbehrlich, die Herstellung der Diaphragmen ganz bedeutend erleichtert und der Apparat auch für spektrale Messungen brauchbar. Die Eingangsspaltblende *Sp* besitzt einen weiten Spalt (1 mm), der die Hauptöffnung *O* der Frontplatte frei gibt, einen mittleren von 0,3 mm und einen engen von nur 0,15 mm Breite. In dieser Arbeit gelangen nur die beiden letzteren zur Anwendung. Sie können mit Hilfe der Schraube *Js*, wie später beschrieben, an die richtige Stelle vor die Hauptöffnung geschoben werden. Der Apparat ist empfindlich gegen jede, ganz besonders aber gegen vertikale Verschiebung des Spektrums in bezug auf die Lage des Diaphragmas. Alle Durchbiegungen des Gehäuses würden solche Verschiebungen zur Folge haben. Dieser Gefahr ist deshalb beim Bau durch die solide Konstruktion Rechnung getragen worden. Einer seitlichen Verschiebung von Spektrum und Diaphragma begegnet man zudem durch Festklemmen des Diaphragmen-Einsatzrahmens *Dr* mit Hilfe zweier Klemmschrauben *Ks* und dadurch, dass man die Öffnung des Diaphragmas in horizontaler Richtung immer kleiner als die Länge des Spaltbildes wählt. Filter, die während einer Mess-Serie auszuwechseln sind, dürfen wegen der Verschiebung des Spektrums nicht zwischen der Linse *L₂* und

dem Diaphragma in den Strahlengang hineingebracht werden. Die von aussen drehbare Scheibe mit den allgemeinen Vorfiltern *Vf* befindet sich deshalb unmittelbar vor dem Eintrittsfenster der Photozelle.

Das Streulicht wird durch die Blenden Bl_3 und Bl_2 abgehalten und seine Entstehung im Amici-Prisma durch die enge Blende Bl_1 so gut als möglich verhindert. Der kleine Rest Blaulicht, der sich im langwelligen Gebiet noch nachweisen liess, wird vom fest montierten Orangefilter *OG* unschädlich gemacht¹⁸⁾. Eine entsprechende Filtrierung im kurzwelligen Gebiet des Spektrums erwies sich nicht als notwendig. Um die Wirkung lokaler Unregelmässigkeiten der Photokathode zu eliminieren, befindet sich vor dem Eingangsfenster der Photozelle ein mattierter Zelluloidstreuer *St*.

Als Durchführung der Verbindung Kathode—Hochohmwiderstand *R* dient ein Bernsteinzylinder *J* mit Lichtschutzkappe *K*. Bei Nichtgebrauch ist die Hell-Dunkelklappe *Kl* immer geschlossen; dafür kann die Anodenspannung an der Photozelle belassen werden.

Praktisch punktförmige Lichtquellen sind derart einzustellen, dass das Licht, das durch die kreuzförmige Öffnung der Blende *Kb* gelangt, symmetrisch auf eine Marke an der Frontplatte des Apparates fällt. Für Filtermessungen und Pigmentmessungen sind besondere Beleuchtungseinrichtungen geschaffen worden. Diese kann man in den Beleuchtungshalter *H* einsetzen, wobei ihre richtige Lage durch Anschläge bestimmt ist.

In Fig. 4 ist die Beleuchtungseinrichtung für Filtermessungen dargestellt. Die ganze Einrichtung ist auf einem starken Brett montiert. Unten befindet sich die Anschlagschraube *As* und die Fixierschraube *Fs*. Die Lampe, eine Luxram-Kleinkinolampe (110 V/450 W), wird zur Schonung nur mit 80 Volt Gleichspannung betrieben. Um eine möglichst gute Kühlung zu erreichen, ist das Lichtschutzgehäuse *Sch* oben und unten offen. Die Doppelwendel der Lampe wird durch die Linse *L* auf der Eingangsspaltblende *Sp* unscharf abgebildet. Damit das Licht, das in den Apparat hineingelangt, nicht ein allzu kleines Gebiet des zu untersuchenden Filters *F* durchsetzt, ist der mit der Kurbel *K* herunterklappbare Filterhalter so nahe als möglich hinter der Linse *L* aufgestellt worden. Besondere Aufmerksamkeit musste der Vermeidung einer Filtererwärmung gewidmet werden. Es erwies sich als notwendig, zur Absorption der Wärmestrahlung neben der Wassercuvette *C* auch ein Wärmeglas *W* (4 BG 19) in den Strahlengang einzuführen. *B* ist eine Wärmeschutzwand. Dreht man die mit der Drehachse des Filterhalters fest verbundene Kontaktfeder *Ko* vom Kontakt τ

färbung auf 2848°K , d. h. auf Normalbeleuchtung A^1), erfolgt durch das Diaphragma. Ist Normalbeleuchtung B , C^1) oder E^{19}) erwünscht, so stellt man die Doppelcuvette Dc mit den entsprechenden Normallösungen hinter der Wärmeschutzwand Ws in den Strahlengang. Zur besseren Ausnutzung der Lampen dienen vier an den Trägern T befestigte Spiegel, von denen im Grundriss nur zwei S_1 und S_2 gezeichnet sind. Durch geeignete Anordnung dieser Spiegel wird ungefähr eine Verdoppelung der Beleuchtungsstärke erreicht. Im Falle der Farbkoordinatenbestimmungen, die nur eine kurze Zeit dauernde Bestrahlung erfordern, genügt die Wassercuvette C zur Verhinderung einer unzulässigen Erwärmung des Pigments. Bei länger dauernden Messungen dagegen ist eine künstliche Luftkühlung zu empfehlen. In der von der Licht- und Wärmeschutzwand Ls umgebenen Beleuchtungsanordnung muss zwangsläufig ziemlich viel Streulicht auftreten. Um ihm den Zugang zum Eingangsspalt zu verwehren, müssen weit nach vorn ragende Blenden B_1 und B_2 eingesetzt werden.

Die früher von KÖNIG⁹⁾ verwendeten verstellbaren Nadelblenden besitzen neben dem Nachteil einer treppenförmigen Begrenzung der Blendenöffnung den grossen Vorteil, dass mit ihnen die zur Verwirklichung einer vorgeschriebenen Empfindlichkeit nötige Blendenform rein empirisch aufgefunden werden kann. Es erwies sich als wünschenswert, nach einer Methode zu suchen, die, ohne Verzicht auf den Vorteil der Nadelblenden, den Bau von Diaphragmen mit glatten Begrenzungskurven ermöglicht. Dies erforderte die Herstellung eines besonderen, in Fig. 6 zur Darstellung gebrachten Schreibeinsatzrahmens. Links befindet sich der 19,9 cm hohe und 16 cm breite Teil $abcd$, der in den Apparat hineingeführt wird. Er ist im wesentlichen gleich gebaut, wie die früher benutzten Einsatzrahmen mit verstellbarer Nadelblende. Eine am Rand durch Winkelstäbe verstärkte Metallplatte besitzt einen 10 cm hohen und 3,8 cm breiten rechteckförmigen Ausschnitt, der bei richtig in den Apparat eingesetztem Rahmen in die Ebene des Spektrums zu liegen kommt. In diesen Ausschnitt kann eine gelatinisierte Glasplatte Gp eingelegt werden. Der Anschlag A bestimmt die richtige Lage der durch die Federn F_1 und F_2 festgehaltenen Platte. Die horizontalen Randverstärkungen des Einsatzrahmens sind verlängert und aussen durch eine Antikorrodalplatte Ap verbunden. An diesen verlängerten Verstärkungen ist die ganze Schreibvorrichtung montiert. Ein vertikal und ein horizontal verschiebbarer Schlitten VV und HH , wobei an ersterem bei Sh der Spektralblendenschieber Sb befestigt ist und letzterer an seinem äusseren Ende einen Schreibstift Sc und am inneren Ende eine

Messingplatte mit Stahlnadel *Mp* trägt, sind die wesentlichen Bestandteile dieser Vorrichtung. Der Vertikalschlitten besteht aus zwei durch den Schieberträger *St* und den Querbalken *Q* fest miteinander verbundenen Rundeisenstäben. Diese gleiten in Führungen durch die Winkelstäbe und Messingplatten *P* hindurch.

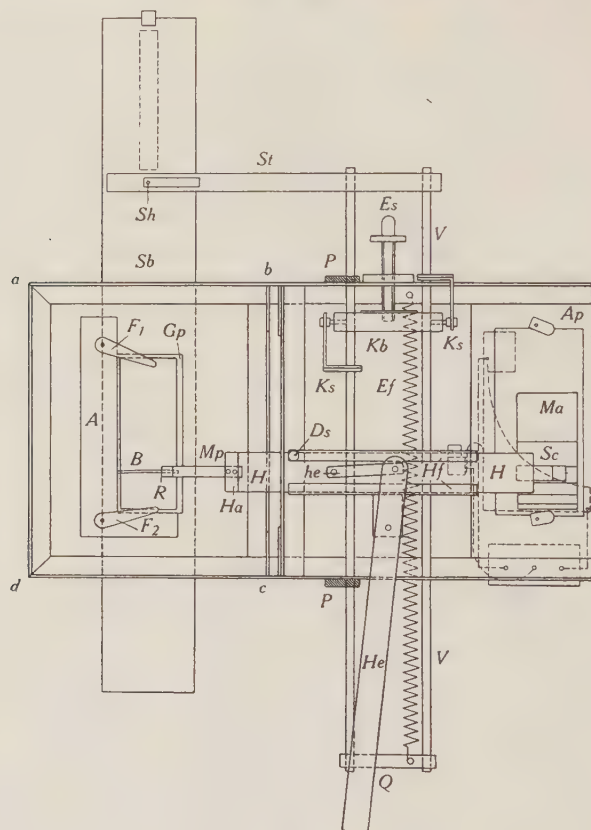


Fig. 6.

Schreib-Einsatzrahmen.

Exakte Einstellungen und sehr langsame Verschiebungen des Schlittens werden mit der feinen Einstellschraube *Es* vorgenommen. Dazu klemmt man die Rundeisenstäbe mit den Schrauben *Ks* am Balken *Kb* fest. Um die Einstellschraube etwas zu entlasten, wurde der Schlitten mit der langen Feder *Ef* am oberen Winkelstab aufgehängt. Als Horizontalschlitten dient ein 2,5 cm breites und 19,5 cm langes Stahlband, das mit den Hebeln *He he* verschoben werden kann. Die lange, jedoch nicht bis zu den Enden der ge-

zeichneten Messingwinkel hinausragende Horizontalschlittenführung *Hf* ist derart am Vertikalschlitten festgeschraubt, dass sich Spalt des Spektralblendenschiebers *B* und Messingplatte mit Stahlnadel *Mp* immer in gleicher Höhe befinden. Da die Spitze der Stahlnadel genau unter dem inneren Rand der Messingplatte *R* die gelatinierte Glasplatte berührt, reisst sie stets die Stelle an, bis zu welcher die Messingplatte den Spalt *B* abdeckt. Ausser der Platte *Mp* gehört zur Vorrichtung ein weiterer Schreibeinsatz, der den Spalt von der Seite *ad* her abdeckt und, wie *Mp*, am Halter *Ha* befestigt wird. Am gleichen Halter lassen sich, mit Hilfe einer Klemmvorrichtung, Filmstreifen montieren. Ort des Spalts und Betrag der Abdeckung können mit dem Schreibstift *Sc* auf der an der Antikorrodalplatte festgeklebten Masskarte *Ma* markiert werden. Auf der andern Seite der Antikorrodalplatte ist ein in der Zeichnung gestrichelt angedeutetes Potentiometer festgeschraubt, das dazu dient, am Koordinatenschreiber einen der Wellenlänge proportionalen Ausschlag zu erzeugen. Abgegriffen wird die Spannung mit einer Feder, die fest mit dem Horizontalschlitten verbunden ist. Es ist hier noch zu erwähnen, dass ein zu grosses Spiel der beiden Schlitten sowie ein zu grosser toter Gang der Einstellschraube die Genauigkeit der Aufzeichnungen beträchtlich herabmindern, sich also bei der Herstellung der Diaphragmen sehr lästig auswirken würden. Man muss deshalb beim Bau der Schreibvorrichtungen die nötige Sorgfalt walten lassen.

Wellenlängen-Eichung.

Ähnlich wie es bei der Wellenlängeneichung des Spektralphotometers von HARDY¹⁷⁾ gemacht wird, verwenden auch wir zur Justierung der Wellenlängenskala unseres Photometers Filter von bekannter Durchlässigkeit. Die Eichwellenlängen wählen wir in Gebieten, in welchen die Durchlässigkeitskurve der Filter eine grosse Steilheit aufweist, also an Stellen, an denen einer kleinen Wellenlängenänderung eine möglichst grosse Änderung der Durchlässigkeit entspricht. Als Hauptfilter dient uns das Schott-Glas 2 OG 3. Seine Durchlässigkeit fällt von 74,2% bei 600 nm auf 3,2% bei 580 nm. Dieses Glas besitzt bei einer Temperatur von 17,5° C für Licht von der Wellenlänge 590 nm unter Berücksichtigung der Spaltbreite eine Durchlässigkeit von 33% für den engen und 33,5% für den weiteren Spalt. Einer Änderung der Wellenlänge um 1 nm entspricht hier eine Durchlässigkeitsänderung von 4,5%. Zur Eichung stellt man vorerst den Spektralblendenschieber bei richtig justierter Lichtquelle auf 590 nm. Die Aufgabe besteht nun darin,

mit Hilfe der Justierschraube J_s (Fig. 4) den Eingangsspalt so lange vertikal zu verschieben, bis das Spektrum an die richtige Stelle zu liegen kommt, so dass das Licht von 590 nm durch den Spalt des Spektralblendenschiebers fällt, d. h. bis die Durchlässigkeitsmessung des Haupteichfilters den geforderten Wert von 33% bzw. 33,5% ergibt. Ist dies erreicht, so kontrolliert man die Einstellung mit Filtern, die bei 520, 570, 587,6 und 620 nm einen ähnlichen Durchlässigkeitskurvenverlauf besitzen wie 2 OG 3 bei 590 nm und fixiert dann die Justierschraube J_s mit der Klemmschraube K_s (Fig. 5). Während der Justierarbeit, die kaum 5 Minuten in Anspruch nimmt, dürfen sich die Eichfilter unter keinen Umständen erwärmen, da sonst die nach den langen Wellen hin erfolgende Verschiebung der Absorptionsgrenzen eine genaue Einstellung verunmöglicht.

Herstellung von Diaphragmen.

Das Diaphragma ist im Grunde genommen der Kern des ganzen Apparates und stellt den Punkt dar, in dem wir am ausgesprochensten gezwungen waren, neue Wege zu beschreiten. Wir gehen daher in der Angabe von präparativen und konstruktiven Einzelheiten so weit als nötig ist, damit an Hand dieser Angaben solche Diaphragmen nachkonstruiert werden können. Andererseits beschränken wir uns der Übersicht zuliebe auf den speziellen Fall der Verwirklichung der \bar{x}_λ -Kurve, da bei ihr wegen der Nullstelle bei 500 nm alle Gesichtspunkte deutlich in Erscheinung treten und weil gerade dieses Diaphragma am schwierigsten herzustellen ist.

Wie van ALPHEN und BOUMA¹⁴⁾ benutzen wir beim Aufsuchen der Blendenformen eine Wolframfadenlampe von bekannter Farbtemperatur als Eichstrahler. Für diese Lampe sind die relativen Ausschläge in Funktion der Wellenlänge, wie man sie mit einem richtig angepassten Empfänger erhalten würde, von 10 zu 10 nm zu berechnen und in eine Tabelle einzutragen.

Das zur Herstellung der Diaphragmen nötige Rohmaterial besteht aus gelatinierten Glasplatten von der Grösse 107×44 mm, Filmstreifen von möglichst homogener Durchlässigkeit, Scribtol und Tusche. Damit immer das Diaphragma die Blendenöffnung begrenzt, wird an den Längsrändern 2 und 4 der Glasplatte (Fig. 7) ein 4—5 mm breiter Streifen r mit Scribtol abgedeckt. Die Wahl des Filmstreifens, der zur Änderung der Durchlässigkeit der Platte in den verschiedenen Spektralbereichen dient, richtet sich nach der Art der Empfindlichkeitskurve, die erreicht werden soll. Im Falle, wo die zu verwirklichende Empfindlichkeit, wie die x_λ -Kurve, sehr

starke Änderungen aufweist, verwendet man am besten ein Filmblatt mit einer Durchlässigkeit von 30 bis 40%. Vom ausgewählten Stück muss ein 5 cm langer und 1 cm breiter Streifen abgeschnitten werden. Dieser ist am Horizontalschlitten des Einsatzrahmens festzuklemmen und dient, wie später beschrieben, zur empirischen Ermittlung der zur Anpassung nötigen Filterform. Die schwarzen Randabdeckungen r der Schreibvorrichtung zugekehrt, legt man jetzt die Glasplatte in den Einsatzrahmen. Parallel zur Seite 4

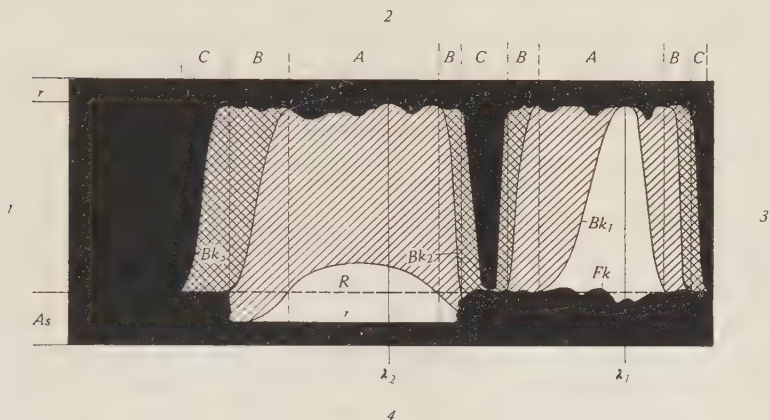


Fig. 7.

Aufbau eines Filmdiaphragmas schematisch dargestellt.

wird ein Abdeckstreifen As derart unter die Platte geklemmt, dass er etwa 5 mm in die Diaphragmenöffnung hineinragt. Es ist dies der mittlere Betrag der von der unten beschriebenen Feinkorrekturkurve begrenzten Abdeckung.

Nun kann der Rahmen in den Apparat eingesetzt und die Masskarte Ma (Fig. 6) mit Hilfe der Linien 450 und 600 nm justiert werden. Dabei sind auf den erwähnten Linien der Masskarte die Punkte zu markieren, die dem Rande von r auf Seite 2, d. h. vollständiger Öffnung und dem Rande des Abdeckstreifens As auf Seite 4, d. h. vollständiger Abdeckung der Spektralblende entsprechen. Beim Aufsuchen der Begrenzungskurve Bk_1 des Filmstreifens F_1 geht man folgendermassen vor: Um ein möglichst lichtstarkes Diaphragma zu erhalten, wird zuerst die Stelle maximaler Öffnung λ_1 ermittelt. Diese Stelle befindet sich im allgemeinen in der Nähe derjenigen Wellenlänge, bei der die zu verwirklichende Empfindlichkeitskurve ihren maximalen Wert aufweist. Zur Feststellung der Wellenlänge λ_1 schiebt man die Spektralblende mit vollständig geöffnetem Spalt von 10 zu 10 nm weiter und stellt am Kompen-

sator die entsprechenden relativen Ausschlagsbeträge der Sollwert-tabelle ein. Der noch verbleibende Ausschlag des Galvanometers ist durch Vergrößerung oder Verkleinerung der Spannung am Kompensator auf Null zurückzuführen. An jenem Ort, wo man dazu die kleinste Spannung benötigt, liegt die gesuchte Stelle λ_1 . Diese „kleinste Spannung“ muss während der Anpassung der Filmblätter F_1 und F_2 beibehalten werden. Nun beginnt man mit der punkweisen Aufnahme der Begrenzungskurve Bk_1 . Von λ_1 aus wird die Spektralblende um 10 nm weitergeschoben und mit dem zu dieser Wellenlänge gehörenden Tabellenwert kompensiert. Wegen der „kleinsten Spannung“ am Kompensator zeigt jetzt das Galvanometer einen positiven Ausschlag. Der am Horizontalschlitten befestigte Filmstreifen ist nun so weit in den Strahlengang hineinzuschieben, bis die Lichtmarke des Galvanometers auf Null steht. Die Stellung des Horizontalschlittens, in der dies erreicht wird, markiert man mit dem Stift *Sc* auf der Masskarte *Ma* (Fig. 6). Es ist das ein Punkt der gesuchten Kurve Bk_1 . Jetzt schiebt man den Vertikalschlitten um 10 nm weiter und ermittelt wieder den zugehörigen Kurvenpunkt usw. Mit dem Film F_1 lassen sich natürlich nur jene Gebiete *A* anpassen, in denen die erforderliche Schwächung des Lichtes kleiner ist als die 60–70% betragende Absorption des verwendeten Films. Bevor man die Glasplatte aus dem Einsatzrahmen herausnimmt, wird auf ihr mit Hilfe der Schreibvorrichtung *Mp* (Fig. 6) die Randlinie *R* von *As* in die Gelatine eingerissen und bei 400 nm eine deutliche Marke angebracht.

Zur Bearbeitung des Filmstreifens F_1 werden vorerst die auf der Masskarte durch Punkte markierten Begrenzungskurvenstücke Bk_1 und Randlinien von *r* und *As* ausgezogen. Diese Linien sind durch den auf die Masskarte aufgedruckten Filmstreifen hindurch gut zu erkennen und lassen sich daher leicht mit einer Stahlnadel auf den Film pausen. Der Anschläge wegen, die sich auf Seite 2 und 3 befinden, schneidet man die äusseren Filmränder so, dass der Film wohl gut unter die schwarzen Randzonen *r* hinunterragt, jedoch nicht ganz bis zu den Glasrändern 2 und 3 hinausreicht. Zum Ausschneiden der Kurve Bk_1 wird am besten eine gute Schere verwendet. Die Schnittkurve muss möglichst glatt verlaufen, da sich sonst bei der Feinanpassung oft schwer zu behebende Unregelmässigkeiten zeigen.

Mit 3–4 Tropfen eines geeigneten Klebstoffes, z. B. „Plüssifix-Glas“ klebt man den zurechtgeschnittenen Film so auf die Masskarte, dass sich die Kurven Bk_1 und die Randlinien von *r* und *As* genau decken. Längs den Rändern 1, 3 und 4 trägt man

nun ein wenig vom genannten Klebstoff auf und drückt die Glasplatte mit nach oben gekehrten Randabdeckungen in richtiger Lage auf den Filmstreifen. Diese Lage ist durch den Rand von r und die Marke bei 400 nm gekennzeichnet. Nach kurzer Zeit haftet der Film so stark an der Glasplatte, dass die Masskarte ohne Gefahr, den Film auf der Platte zu verschieben, abgelöst werden kann. Bevor man zur Anpassung der Gebiete B übergeht, wird eine Kontrolle der Spektralgebiete A durchgeführt. Alle Stellen, an denen die erreichte Anpassung vom Sollwert um mehr als 10% abweicht, sind nachzukorrigieren. In Gebieten, wo der Ausschlag kleiner ist als der Sollwert, schneidet man mit einer Rasierklinge einen der Abweichung entsprechenden Streifen vom Film weg. Das Filmblatt braucht dabei nicht von der Glasplatte abgelöst zu werden. Es ist darauf zu achten, dass die glatte Form der Kurve möglichst erhalten bleibt.

Als zweiten Film, der zur Anpassung der Gebiete B dienen soll, wählt man im Falle der \bar{x}_2 -Kurve einen Streifen von ungefähr gleicher Durchlässigkeit wie sie F_1 besitzt. Wieder wird ein Stück von 5×1 cm vom ausgewählten Film abgeschnitten und am Horizontalschlitten befestigt. Bei vollständig geöffneter Spektralblende beginnt man an den Grenzen der Gebiete A mit der Aufnahme der Kurvenpunkte von Bk_2 . Es besteht nun hier die Möglichkeit, die noch verbliebenen Fehler von F_1 im Gebiete A zu korrigieren. Wie bei der ersten Anpassung, wird die erhaltene Begrenzungskurve auf das Filmblatt F_2 gepaust und ausgeschnitten. Zur Kontrolle schiebt man den zugeschnittenen Film F_2 bei der noch nicht verklebten Seite 2 an die richtige Stelle unter F_1 . Erweist sich eine Korrektur als notwendig, so lässt sich F_2 zur weiteren Bearbeitung leicht unter F_1 hervorziehen. Erst, wenn die erreichte Anpassung nirgends mehr als 10% vom Sollwert abweicht, klebt man die beiden Filme längs dem Rande 2 fest. Mehr als zwei Filme sollen nie verwendet werden.

Zur Anpassung der Gebiete C und gleichzeitig zur Korrektur der Gebiete A und B dient die Messingplatte mit Stahlnadel Mp (Fig. 6). Für Grobkorrekturen justiert man die Platte Mp mit Hilfe einer Marke, auf die die Nadelspitze, bei vollständig heruntergezogenem Vertikalschlitten, einzustellen ist. Vor dem Einsetzen des Rahmens ist der Druck der Stahlnadel auf die Glasplatte mit der Druckschraube Ds (Fig. 6) so zu regulieren, dass die Spitze überall eine gleichmässige Linie in die Gelatine einreißt. Bei der punkweisen Aufnahme der Kurve Bk_3 geht man gleich vor, wie beim oben beschriebenen Aufsuchen der Kurvenpunkte von Bk_1 .

Die Stahlspitze zeichnet jedoch hier die Bewegungen des Horizontal- und Vertikalschlittens direkt auf der Gelatineplatte ein. Wieder sucht man mit vollständig zurückgezogenem Horizontalschlitten die Stelle λ_2 der „kleinsten Spannung“, schiebt den Vertikalschlitten auf die nächste Wellenlängenmarke, stellt am Kompensator den zu dieser Wellenlänge gehörenden Tabellenwert ein und führt die Messingplatte *Mp* so tief in den Strahlengang hinein, bis die Lichtmarke des Galvanometers auf Null steht. Ohne den Horizontalschlitten zu bewegen, schiebt man jetzt den Vertikalschlitten ein wenig gegen die vorher eingestellte Wellenlänge zurück und dann erst um 10 nm vorwärts auf die nächste Linie der Wellenlängenskala. Auf diese Weise entstehen an den Stellen der Kurvenpunkte leicht zu erkennende Kreuzmarken. Durch diese Marken zieht man mit rasch trocknender Tusche die Kurve *Bk*₃ und deckt dann die Fläche gegen den Rand 2 hin mit dick aufgetragenem Scribto ab. Mit dieser ersten Korrekturkurve werden die Sollwerte innerhalb jener Gebiete, in denen die Ausschlagsbeträge oberhalb 10% des Maximalwertes sind, auf 3—4% des jeweiligen Wertes erreicht. Sollten sich bei der Kontrolle grössere Abweichungen zeigen, so korrigiert man die fehlerhaften Stellen durch Abkratzen oder durch zusätzliches Auftragen von Scribto. Falls sich später in der schwarzen Schicht Risse bilden, so können diese leicht mit einem schwarzen Lack abgedeckt werden, z. B. mit Enameloid. Die Feinkorrekturkurve *Fk* wird mit der Schreibvorrichtung aufgenommen, die von der Seite 4 her in den Strahlengang hineinragt. Die Vorrichtung muss derart eingesetzt werden, dass die Stahlspitze auf der Randlinie *R* des nun wegzunehmenden Abdeckstreifens *As* in die Mitte der Spaltöffnung des Spektralblendenschiebers zu stehen kommt. Im übrigen ist gleich zu verfahren wie bei der ersten Korrektur. Die durch die zweite Korrektur erreichte Genauigkeit beträgt in den oben erwähnten Gebieten 1—2% des jeweiligen Wertes.

Hat die zu verwirklichende Empfindlichkeitskurve eine einfachere Form als dies bei der \bar{x}_λ -Kurve der Fall ist, so kann das oben beschriebene Anpassungsverfahren sinngemäss vereinfacht werden. Wenn z. B. keine Spektralgebiete *C* vorhanden sind, in denen die Kurve *Bk*₃ tief in den Strahlengang hineinragt, braucht man *Bk*₃ gar nicht aufzunehmen. Ein solches Beispiel zeigt Fig. 8.

Bei diesem Beispiel erkennt man deutlich den Vorteil eines Graufilterdiaphragmas gegenüber einer reinen „Schwarzweissblende“. An jener Stelle, wo die beiden Filter die Diaphragmenöffnung in ihrer Breite vollständig abdecken, wird das Licht um

92% geschwächt. Wollte man eine gleich grosse „Schwarzweissblende“ mit gleicher Anpassung und gleicher Lichtstärke herstellen, so müsste an dieser Stelle die Blende bis auf eine kleine Öffnung von nur 8% von 34 mm, also ca. 2,7 mm abgedeckt werden. Der mittlere Abstand der Korrekturkurve von der ihr gegenüberliegenden Randabschwärzung beträgt beim dargestellten Beispiel 27 mm.



Fig.8.

Photographie eines Diaphragmas für die Messung von Durchlässigkeitskurven.

An der betreffenden Stelle ist somit das Graufilterdiaphragma gegen Verschiebungen der zur Feinkorrektur dienenden Messingplatte 10mal weniger empfindlich als die entsprechende „Schwarzweissblende“. Eine Verschiebung der Messingplatte um 0,5 mm ergibt beim ersteren eine Lichtschwächung von rund 1,8%, bei der letzteren dagegen ergäbe sich bereits eine solche von rund 18%. Dadurch würde eine auf 1—2% genaue Anpassung verunmöglicht.

Kontrolle des Apparates.

Die Kontrolle besteht in der Erbringung folgender Nachweise:

1. Die Normalreizkurven $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda) = V(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ werden, wie schon früher erwähnt, für Werte über 10% des Maximalwertes auf 1—2% des jeweiligen Wertes genau verwirklicht (Tabelle 1).

2. Der von λ unabhängige Ausschlag, wie er für die Bestimmung von Durchlässigkeitskurven verwendet wird, lässt sich auf 1% genau verwirklichen (Fig. 9).

3. Hinsichtlich der Durchlässigkeitsfunktion von Filtern gestattet der Apparat zwar nicht Erreichung höchster Präzision, wohl aber eine recht gute Orientierung (Tabelle 2, Fig. 9 und 10).

4. Die photometrische Bewertung von Farbgläsern ($Y_{\text{mit F.}} / Y_{\text{ohne F.}}$) erfolgt $V(\lambda)$ -getreu auf durchschnittlich 0,002 genau (Tabelle 3).

5. Die kolorimetrische Bewertung von Farbglässern, im besonderen die Ermittlung der Farbkoordinaten x, y, z ($x + y + z = 1$), erfolgt normalreiz-getreu auf durchschnittlich 0,002 genau (Tabelle 3).

6. Die Punkt 5 entsprechende Bewertung von Farbglässern in der Pigmentmessenordnung erfolgt normalreiz-getreu auf durchschnittlich 0,002 genau (Tabelle 4).

Hierzu noch einige Einzelheiten.

Tabelle 1.
Eichwertetabelle.

λ	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	$\frac{ds}{d\lambda}$	S_{2720}	Sollwerte			Gemessene Werte		
						$S\bar{x}$	$S\bar{y}$	$S\bar{z}$	$S\bar{x}$	$S\bar{y}$	$S\bar{z}$
						$\frac{ds}{d\lambda}$	$\frac{ds}{d\lambda}$	$\frac{ds}{d\lambda}$	$\frac{ds}{d\lambda}$	$\frac{ds}{d\lambda}$	$\frac{ds}{d\lambda}$
400	0,0143	0,0000	0,0679	17,50	0,1004	0,1	0,0	0,39	0,1	—	0,35
410	0,0435	0,0012	0,2074	15,10	0,1224	0,35	0,0	1,68	0,35	—	1,7
420	0,1344	0,0040	0,6456	13,10	0,1474	1,51	0,0	7,26	1,47	—	7,3
430	0,2839	0,0116	1,3856	11,35	0,1754	4,37	0,18	21,41	4,33	—	21,45
440	0,3483	0,0230	1,7471	9,90	0,2065	7,24	0,48	36,44	7,09	0,5	36,5
450	0,3362	0,0380	1,7721	8,80	0,2408	9,2	1,04	48,48	9,2	1,02	48,4
460	0,2908	0,0600	1,6692	7,85	0,2783	10,3	2,13	59,2	10,3	2,10	59,15
470	0,1954	0,0910	1,2876	7,05	0,3189	8,84	4,11	58,2	8,82	4,11	58,6
480	0,0956	0,1390	0,8130	6,40	0,3625	5,41	7,87	46,05	5,31	7,66	46,4
490	0,0320	0,2080	0,4652	5,80	0,4091	2,26	14,7	32,8	1,94	14,6	33,0
500	0,0049	0,3230	0,2720	5,30	0,4585	0,4	27,9	23,5	—	28,0	23,7
510	0,0093	0,5030	0,1582	4,85	0,5106	1,0	53,0	16,7	—	53,0	16,75
520	0,0633	0,7100	0,0782	4,45	0,5652	8,04	90,2	9,93	8,13	90	10,0
530	0,1655	0,8620	0,0422	4,10	0,6220	25,1	130,8	6,40	25,0	132	6,3
540	0,2904	0,9540	0,0203	3,78	0,6810	52,3	171,8	3,67	53,0	172	3,7
550	0,4334	0,9950	0,0087	3,50	0,7419	91,9	210,9	1,84	91,0	209	1,8
560	0,5945	0,9950	0,0039	3,25	0,8045	147,1	246,3	0,96	146	247	1,0
570	0,7621	0,9520	0,0021	3,02	0,8686	219,2	273,8	0,60	221	275	0,55
580	0,9163	0,8700	0,0017	2,82	0,9338	303,4	288,1	0,56	303	288	0,55
590	1,0263	0,7570	0,0011	2,64	1,0000	388,8	286,7	0,42	388	286	0,4
600	1,0622	0,6310	0,0008	2,47	1,0670	458,9	272,6	0,35	457,5	270	—
610	1,0026	0,5030	0,0003	2,31	1,1344	492,4	247,0	0,15	488	246	—
620	0,8544	0,3810	0,0002	2,18	1,2022	471,2	210,1		471	207	—
630	0,6424	0,2650		2,05	1,2700	398,0	164,2		402	161	—
640	0,4479	0,1750		1,93	1,3379	310,5	121,3		310	119	
650	0,2835	0,1070		1,82	1,4052	218,9	82,6		215	82,5	
660	0,1649	0,0610		1,72	1,4720	141,7	52,2		140,5	52	
670	0,0874	0,0320		1,63	1,5382	82,5	30,2		84	30,5	
680	0,0468	0,0170		1,55	1,6036	48,4	17,6		47,5	17,5	
690	0,0227	0,0082		1,47	1,6680	25,7	9,3		26,5	9	
700	0,0114	0,0041		1,40	1,7312	14,8	5,1		15	5	

In Tabelle 1 sind die erreichten Anpassungen für die Normalreizkurven zusammengestellt. Am schwierigsten zu behandeln ist, wie bereits erwähnt, die $\bar{x}(\lambda)$ -Kurve. Besondere Schwierigkeiten bietet hier die Nullstelle bei 500 nm. Fast ebenso heikel würde sich sowohl bei der $x(\lambda)$ -Kurve als auch bei der $\bar{y}(\lambda)$ -Kurve die Anpassung der Gebiete gegen 700 nm zu gestalten, wenn man sich die Arbeit nicht durch Vorfilterung mit einem geeigneten Blaufilter bedeutend erleichtern könnte. Bei den \bar{x}_λ - und \bar{y}_λ -Diaphragmen dienen als allgemeine Vorfilter die Schottgläser 1 GG 10 und 2 BG 15, beim \bar{z}_λ -Diaphragma das Schottglas 1 BG 5. Trotz den sehr kleinen Ausschlägen sind dagegen die Gebiete gegen die kurzen Wellen hin relativ leicht anzupassen. Der Grund dafür liegt darin, dass

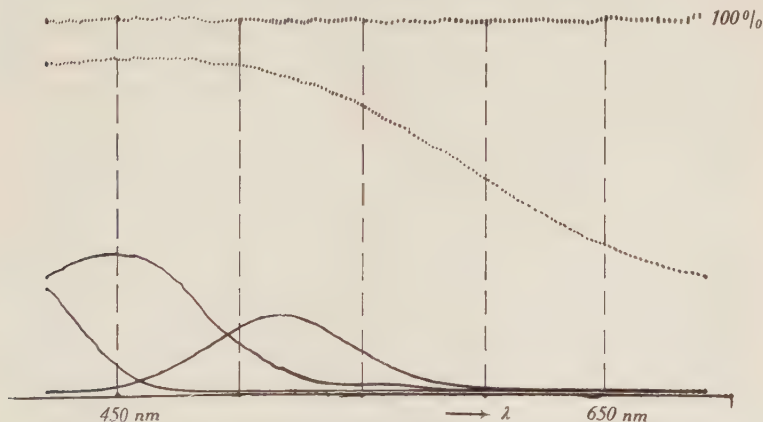


Fig. 9.

Mit Koordinatenschreiber aufgenommene 100%-Linie und Durchlässigkeitskurven einiger Filter.

der Spalt bei 440 nm nur 2 (4), bei 700 nm aber 15 (30) nm umfasst. Von 510 nm gegen die kurzen Wellen hin wurde für die Feinkorrektur eine höhere Empfindlichkeit gewählt, weshalb hier noch die Zehntel angegeben werden dürfen.

Die schärfste Prüfung der Anpassungsmethode ergeben die Diaphragmen, welche zur direkten Anzeige von Durchlässigkeitsfunktionen von Filtern und Reemissionsfunktionen von Pigmenten dienen. Diese Diaphragmen, wovon eines in Fig. 8 dargestellt ist, sind so beschaffen, dass der Ausschlag am Instrument ohne Filter bzw. mit Magnesiaschirm an Stelle des farbigen Pigments durch das ganze Spektrum konstant bleibt. Fig. 9 zeigt eine solche mit dem Koordinatenschreiber aufgenommene 100%-Linie. Ihre Abweichungen vom Sollwert betragen im allgemeinen nicht mehr als

1%. Muss man die Diaphragmen bei schwächerem Licht und daher relativ schlechterer Nullpunktkonstanz und mit dem 0,3 mm-Eingangsspalt herstellen, so wird die Anpassung etwas weniger gut als bei obigem Beispiel. Eine Genauigkeit von 1–2% lässt sich aber immer erreichen.

Wegen der Verwendung von Spaltblenden mit konstanter Weite Δs werden die Ergebnisse spektraler Messungen gegen die langen Wellen hin schlechter. Der 0,3 mm-Spalt umfasst oberhalb 540 nm ein Spektralband von mehr als 10 nm Breite. Daraus können sich im langwelligen Gebiet an Stellen stärker Krümmung der Durchlässigkeitskurven mehrere Prozente betragende Abweichungen von der richtigen Durchlässigkeit ergeben. Für Durchlässigkeitsmessungen von Filtern, bei denen stark gekrümmte Durchlässigkeitskurven nicht selten sind, wird deshalb nur der 0,15 mm-Eingangsspalt verwendet. Erst oberhalb 650 nm umfasst dieser

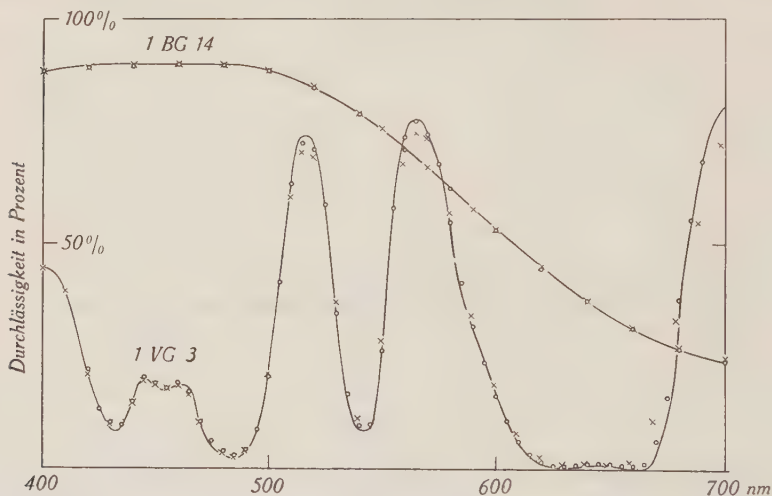


Fig. 10.

Einfluss der Spaltbreite bei spektralen Messungen.

— Sollwerte. \times weiter Spalt. \circ enger Spalt.

Spalt ein breiteres als das im Hardy'schen Spektralanalysator gewöhnlich verwendete konstante Spektralband von 10 nm¹⁷⁾. Die ausgezogenen Linien der Fig. 10 sind die mit einer besonderen Apparatur gemessenen richtigen Durchlässigkeitskurven der Filter 1 VG 3 und 1 BG 14. Während die mit dem 0,3 mm-Eingangsspalt gemessenen Werte des ausgeglichenen Blauglases im ganzen Spektrum gut mit den Sollwerten übereinstimmen, zeigen die Werte für 1 VG 3 bei den Maximalwerten der Durchlässigkeit und besonders

gegen 700 nm hin beträchtliche Abweichungen. Dagegen erhält man bei Verwendung des 0,15 mm-Eingangsspaltess Messwerte, die sowohl für das Blauglas 1 BG 14 wie für 1 VG 3 im langwelligen Gebiet gut mit den Sollwerten übereinstimmen.

In Tabelle 2 sind die mit dem 0,15 mm-Eingangsspalt gemessenen Durchlässigkeiten der Schott-Filter 1 RG 2 und 2 BG 12 sowie die entsprechenden Sollwerte eingetragen. Bei derart kräftigen Rot- und Blaufiltern muss sich das Vorhandensein von falschem

Tabelle 2.

Durchlässigkeit des Rotfilters 1 mm RG 2 und des
Blaufilters 2 mm BG 12.

λ	2 BG 12		1 RG 2		λ	2 BG 12		1 RG 2	
	Sollwert	Messwert	Sollwert	Messwert		Sollwert	Messwert	Sollwert	Messwert
410	70,2	68	0,0	0,1	560	0,0	0,0	0,0	0,2
420	68,8	67	0,0	0,1	570	0,0	0,0	0,0	0,2
430	65,6	64	0,0	0,1	580	0,0	0,0	0,0	0,3
440	61,3	60	0,0	0,1	590	0,0	0,0	0,0	0,4
450	55,3	54	0,0	0,1	600	0,0	0,0	1,1	1,6
460	45,6	45,7	0,0	0,1	610	0,0	0,0	12,0	13,4
470	32,5	32,5	0,0	0,1	620	0,0	0,0	47,0	47,0
480	17,9	18,0	0,0	0,1	630	0,0	0,0	75,1	74,0
490	7,9	7,8	0,0	0,1	640	0,0	0,0	85,4	85
500	3,0	3,2	0,0	0,1	650	0,0	0,0	88,9	88
510	0,9	1,0	0,0	0,1	660	0,0	0,0	89,9	89
520	0,2	0,3	0,0	0,1	670	0,0	0,0	90,5	89
530	0,0	0,2	0,0	0,1	680	0,0	0,1	90,7	89
540	0,0	0,1	0,0	0,1	690	0,1	0,2	90,9	89
550	0,0	0,0	0,0	0,2	700	0,3	0,3	91,0	89

Licht bei den Resultaten der Durchlässigkeitsmessungen ganz besonders deutlich zeigen. In der Nähe von 400 nm und von 700 nm treten denn auch Abweichungen der Messwerte von den Sollwerten auf, die durch falsches Licht verursacht werden. Andererseits ist aus der Tabelle zu ersehen, dass die Messwerte für 1 RG 2 unterhalb 580 nm und diejenigen für 2 BG 12 oberhalb 520 nm praktisch null sind, d. h., dass im grössten Teil des Spektrums kein störendes Streulicht vorhanden ist.

Zur Bestimmung der Farbkomponenten X, Y und Z im Falle von Filtern und Pigmenten sind die Ausschläge A_x , A_y und A_z , die man durch Messungen mit den entsprechenden Diaphragmen erhält, mit Faktoren f_x , f_y und f_z zu multiplizieren. Diese Eich-

Tabelle 3.

Farbkoordinaten und $V(\lambda)$ -getreue Bewertung einiger Filter. Unter den mit dem 0,3 mm-Eingangsspalt (w) und dem 0,15 mm-Eingangsspalt (e) gemessenen Werten steht der berechnete Sollwert.

		$\frac{V \text{ mit } F}{V \text{ ohne } F}$	x	y	z
Ohne Filter		1	0,4574	0,4102	0,1324
2 RG 2 (F 8)	gemessen w .	0,043	0,729	0,271	0,000
	gemessen e .	0,044	0,723	0,277	0,000
	berechnet . .	0,0441	0,7268	0,2732	0,0000
1 RG 2 (F 45)	gemessen w .	0,115	0,716	0,284	0,000
	gemessen e .	0,118	0,713	0,287	0,000
	berechnet . .	0,1206	0,7110	0,2890	0,0000
1 RG 2 (F 45a)	gemessen w .	0,127	0,713	0,287	0,000
	gemessen e .	0,130	0,710	0,290	0,000
	berechnet . .	0,1315	0,7087	0,2913	0,0000
2 OG 3 (F 44)	gemessen w .	0,276	0,679	0,321	0,000
	gemessen e .	0,279	0,679	0,321	0,000
	berechnet . .	0,2833	0,6766	0,3232	0,0002
1 OG 3b (F 88)	gemessen w .	0,320	0,667	0,333	0,000
	gemessen e .	0,323	0,668	0,332	0,000
	berechnet . .	0,3273	0,6660	0,3338	0,0002
2 OG 2 (F 43)	gemessen w .	0,469	0,629	0,371	0,000
	gemessen e .	0,475	0,628	0,371	0,001
	berechnet . .	0,4744	0,6285	0,3711	0,0004
2 OG 1 (F 42)	gemessen w .	0,696	0,569	0,429	0,002
	gemessen e .	0,703	0,567	0,432	0,001
	berechnet . .	0,7051	0,5678	0,4306	0,0016
2 OG 4 (F 41)	gemessen w .	0,805	0,540	0,456	0,004
	gemessen e .	0,810	0,538	0,457	0,005
	berechnet . .	0,8108	0,5387	0,4563	0,0050
1 BG 7 (F 1)	gemessen w .	0,293	0,270	0,415	0,315
	gemessen e .	0,292	0,267	0,415	0,318
	berechnet . .	0,2873	0,2646	0,4150	0,3204
1 BG 12 (F 3a)	gemessen w .	0,029	0,155	0,112	0,733
	gemessen e .	0,029	0,152	0,112	0,736
	berechnet . .	0,0288	0,1566	0,1124	0,7310
2 BG 14 (F 4)	gemessen w .	0,513	0,348	0,419	0,233
	gemessen e .	0,512	0,348	0,419	0,233
	berechnet . .	0,5081	0,3482	0,4183	0,2335
1 VG 1 (F 5a)	gemessen w .	0,337	0,376	0,540	0,084
	gemessen e .	0,338	0,378	0,538	0,084
	berechnet . .	0,3336	0,3738	0,5410	0,0852

faktoren werden durch die Forderung bestimmt, wonach die A_x , A_y , A_z für den Fall „kein Filter“ mit den berechneten oder aus Tabellen zu entnehmenden X , Y , Z der Eichstrahlung übereinstimmen. In Tabelle 3 sind die mit Hilfe der Diaphragmen der Tabelle 1 gemessenen Farbkoordinaten einiger Filter zusammengestellt, und zwar sind sowohl die mit dem 0,15 mm-Eingangsspalt (e) als auch die

Tabelle 4.

Mit der Pigmentmess-Beleuchtungseinrichtung gemessene Farbkoordinaten und $V(\lambda)$ -getreue Bewertung einiger Kontrollfilter.

		V mit F V ohne F	x	y	z
Ohne Filter		1	0,4476	0,4074	0,1450
2 RG 2 (F 8)	gemessen . .	0,042	0,730	0,270	0,000
	berechnet . .	0,0417	0,7260	0,2740	0,0000
1 RG 2 (F 45)	gemessen . .	0,116	0,712	0,288	0,000
	berechnet . .	0,1155	0,7109	0,2891	0,0000
1 RG 2 (F 45a)	gemessen . .	0,128	0,709	0,291	0,000
	berechnet . .	0,1260	0,7084	0,2916	0,0000
2 OG 3 (F 44)	gemessen . .	0,273	0,675	0,325	0,000
	berechnet . .	0,2743	0,6761	0,3237	0,0002
1 OG 3b (F 88)	gemessen . .	0,319	0,666	0,334	0,000
	berechnet . .	0,3176	0,6654	0,3344	0,0002
2 OG 2 (F 43)	gemessen . .	0,465	0,628	0,372	0,000
	berechnet . .	0,4613	0,6286	0,3710	0,0004
2 OG 1 (F 42)	gemessen . .	0,699	0,562	0,436	0,002
	berechnet . .	0,6966	0,5649	0,4335	0,0016
2 OG 4 (F 41)	gemessen . .	0,800	0,535	0,460	0,005
	berechnet . .	0,8109	0,5332	0,4616	0,0052
1 BG 7 (F 1)	gemessen . .	0,295	0,258	0,406	0,336
	berechnet . .	0,2934	0,2576	0,4050	0,3374
2 BG 12 (F 3)	gemessen . .	0,006	0,146	0,035	0,819
	berechnet . .	0,0062	0,1489	0,0354	0,8157
1 BG 12 (F 3a)	gemessen . .	0,030	0,150	0,103	0,747
	berechnet . .	0,0302	0,1553	0,1065	0,7382
2 BG 14 (F 4)	gemessen . .	0,513	0,336	0,413	0,251
	berechnet . .	0,5142	0,3378	0,4117	0,2505
1 BG 14 (F 4a)	gemessen . .	0,645	0,381	0,415	0,204
	berechnet . .	0,6475	0,3819	0,4139	0,2042
1 VG 1 (F 5a)	gemessen . .	0,340	0,369	0,542	0,089
	berechnet . .	0,3378	0,3678	0,5417	0,0905

Tabelle 5.
Anwendungsmöglichkeiten des Apparates.

1	2	3	4	5
Gesucht Aussage über Arbeits- beleuchtung S_{λ}^a Im besonderen:	Bei der Mes- sung verwen- deter Blen- denschieber	Geforderte Empfindlich- keit des Apparates	Empfind- lichkeit des App. ohne Dia- phragma	Vom Dia- phragma zu überneh- mende Funktion
Energie, integral	Kein Schieber Halb- Schieber	konst. = 1	ξ_{λ}	$\frac{1}{\xi_{\lambda}}$
Energieverteilungs-Kurve S_{λ}^a	Spektralblen- denschieber ($\Delta s = \text{konst.}$)	$\frac{ds}{d\lambda}$	ξ_{λ}	$\frac{1}{\xi_{\lambda}} \cdot \frac{ds}{d\lambda}$
Energie mit f_{λ} bewertet, integral	Kein Schieber Halb- Schieber	f_{λ}	ξ_{λ}	$\frac{1}{\xi_{\lambda}} \cdot f_{\lambda}$
Reizbeitrags-Kurve $S_{\lambda}^a \cdot f_{\lambda}$	Spektralblen- denschieber	$f_{\lambda} \cdot \frac{ds}{d\lambda}$	ξ_{λ}	$\frac{1}{\xi_{\lambda}} \cdot f_{\lambda} \cdot \frac{ds}{d\lambda}$
Gesucht Aussage über Bezugsbeleuchtung S_{λ}^b bei Arbeitsbeleuchtung S_{λ}^a Im besonderen:				
Energieverteilungs-Kurve S_{λ}^b	Spektralblen- denschieber	$\frac{S_{\lambda}^b}{S_{\lambda}^a} \cdot \frac{ds}{d\lambda}$	ξ_{λ}	$\frac{1}{\xi_{\lambda}} \cdot \frac{S_{\lambda}^b}{S_{\lambda}^a} \cdot \frac{ds}{d\lambda}$
Energie S_{λ}^b mit f_{λ} bewertet integral	Kein Schieber Halb- Schieber	$\frac{S_{\lambda}^b}{S_{\lambda}^a} \cdot f_{\lambda}$	ξ_{λ}	$\frac{1}{\xi_{\lambda}} \cdot \frac{S_{\lambda}^b}{S_{\lambda}^a} \cdot f_{\lambda}$
Bezogene Reizbeitrags- Kurve $S_{\lambda}^b \cdot f_{\lambda}$	Spektralblen- denschieber	$\frac{S_{\lambda}^b}{S_{\lambda}^a} \cdot f_{\lambda} \cdot \frac{ds}{d\lambda}$	ξ_{λ}	$\frac{1}{\xi_{\lambda}} \cdot \frac{S_{\lambda}^b}{S_{\lambda}^a} \cdot f_{\lambda} \cdot \frac{ds}{d\lambda}$

Tabelle 5. (Fortsetzung.)
Anwendungsmöglichkeiten des Apparates.

6	7	8	9
Einstellwerte der Eich-tabelle	Der Apparat misst:	Kontrolle mit $S_\lambda^a = \text{konst.} = \bar{K}$ ergäbe:	Hauptsächliche Anwendungsmöglichkeiten
$\left\{ \begin{array}{l} K' S_\lambda^a \xi_\lambda \cdot \frac{1}{\xi_\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{ds} \Delta s = \\ K' S_\lambda^a \frac{d\lambda}{ds} \Delta s \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 700 \\ K' \int_{400} S_\lambda^a d\lambda \\ \lambda_2 \\ K' \int_{\lambda_1} S_\lambda^a d\lambda \end{array}$	$\begin{array}{l} K' \bar{K} 300 \text{ nm} \\ K' K (\lambda_2 - \lambda_1) \end{array}$	Energieanteile in vorgeschriebenen Spektralbereichen
$\frac{K' S_\lambda^a \xi_\lambda \cdot \frac{1}{\xi_\lambda} \frac{ds}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{ds} \Delta s}{K' S_\lambda^a \Delta s}$	$\underline{K' S_\lambda^a \cdot \Delta s}$	$K' \bar{K} \Delta s$	Energieverteilung beliebiger Lichtquellen
$\left\{ \begin{array}{l} K' S_\lambda^a \xi_\lambda \cdot \frac{1}{\xi_\lambda} f_\lambda \cdot \frac{d\lambda}{ds} \Delta s = \\ K' S_\lambda^a f_\lambda \frac{d\lambda}{ds} \Delta s \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 700 \\ K' \int_{400} S_\lambda^a f_\lambda d\lambda \\ \lambda_2 \\ K' \int_{\lambda_1} S_\lambda^a f_\lambda d\lambda \end{array}$	$\begin{array}{l} 700 \\ K' \bar{K} \int_{400} f_\lambda \cdot d\lambda \\ \lambda_2 \\ K' \bar{K} \int_{\lambda_1} f_\lambda \cdot d\lambda \end{array}$	$V_\lambda, \bar{x}_\lambda, \bar{y}_\lambda, \bar{z}_\lambda$ getreue Bewertung von Selbstleuchtern und Rückstrahlern. Hell- und Farbreizanteile in vorgeschriebenen Spektralbereichen
$\frac{K' S_\lambda^a \xi_\lambda \cdot \frac{1}{\xi_\lambda} f_\lambda \frac{ds}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{ds} \Delta s}{K' S_\lambda^a f_\lambda \Delta s}$	$\underline{K' S_\lambda^a f_\lambda \cdot \Delta s}$	$K' \bar{K} f_\lambda \Delta s$	
		Kontrolle mit $S_\lambda^b = \text{konst} = \bar{K}$ ergibt:	
$\frac{K' S_\lambda^a \xi_\lambda \cdot \frac{1}{\xi_\lambda} \frac{S_\lambda^b}{S_\lambda^a} \frac{ds}{d\lambda}}{\frac{d\lambda}{ds} \Delta s} = K' S_\lambda^b \cdot \Delta s$	$\underline{K' S_\lambda^b \cdot \Delta s}$	$K' \bar{K} \Delta s$	Durchlässigkeitskurven von Filtern, Reemissionskurven von Pigmenten
$\left\{ \begin{array}{l} K' S_\lambda^a \xi_\lambda \cdot \frac{1}{\xi_\lambda} \frac{S_\lambda^b}{S_\lambda^a} f_\lambda \cdot \\ \frac{d\lambda}{ds} \Delta s = K' S_\lambda^b f_\lambda \frac{d\lambda}{ds} \Delta s \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 700 \\ K' \int_{400} S_\lambda^b f_\lambda d\lambda \\ \lambda_2 \\ K' \int_{\lambda_1} S_\lambda^b f_\lambda d\lambda \end{array}$	$\begin{array}{l} 700 \\ K' \bar{K} \int_{400} f_\lambda d\lambda \\ \lambda_2 \\ K' \bar{K} \int_{\lambda_1} f_\lambda d\lambda \end{array}$	$V_\lambda, \bar{x}_\lambda, \bar{y}_\lambda, \bar{z}_\lambda$ getreue Bewertung von Filtern und Pigmenten bezogen auf Normalbeleuchtung $A, B, C, E, S_\lambda^b = \text{konst}$ Hell- und Farbreizanteile von Filtern und Pigmenten in vorgeschriebenen Spektralbereichen bezogen auf vorgeschr. Beleuchtung
$\frac{K' S_\lambda^a \xi_\lambda \cdot \frac{1}{\xi_\lambda} \frac{S_\lambda^b}{S_\lambda^a} f_\lambda \frac{ds}{d\lambda}}{\frac{d\lambda}{ds} \Delta s} = K' S_\lambda^b f_\lambda \Delta s$	$\underline{K' S_\lambda^b f_\lambda \Delta s}$	$K' \bar{K} f_\lambda \Delta s$	

mit dem 0,3 mm-Eingangsspalt (w) gemessenen Werte angegeben. Wir kommen im letzten Abschnitt auf diesen Vergleich zurück. Unter den gemessenen Werten stehen die aus exakten Durchlässigkeitsmessungen berechneten Sollwerte (Hauptfarbgläser des AMG).

Zur Kontrolle des \bar{x}_λ -, \bar{y}_λ - und \bar{z}_λ -Diaphragmas für Pigmentmessungen wurden hinter der Wärmeschutzwand Ws (Fig. 5) Filter bekannter Durchlässigkeit in den Strahlengang hineingeführt und ihre Farbkoordinaten bezogen auf Normalbeleuchtung A bestimmt.

Anwendungsmöglichkeiten.

Einer der grossen Vorzüge des beschriebenen Apparates liegt, wie Tabelle 5, Kol. 9 zeigt, in seiner vielseitigen Anwendbarkeit. In erster Linie wird er zur $V(\lambda)$ -getreuen Bewertung des Lichtes und zur Bestimmung der Farbkoordinaten von Selbstleuchtern und Rückstrahlern verwendet. Für Filter- und Pigmentmessungen braucht man dabei keine Normalbeleuchtungseinrichtungen A , B , C oder E zu besitzen. Nötig sind nur gut eingebrannte Glühlampen, deren Farbtemperaturen unter den verwendeten konstanten Betriebsbedingungen nicht einmal bekannt sein müssen. Die Umfärbung auf eine Bezugsbeleuchtung, z. B. Normalbeleuchtung A oder das energiegleiche Spektrum, erfolgt mit Hilfe des Diaphragmas.

Durch die Verwendung des Spektralblendenschiebers lässt sich der Apparat leicht in ein Messgerät für spektrale Messungen umwandeln. Es können Durchlässigkeitskurven von Filtern, Reemissionskurven von Pigmenten und Energieverteilungskurven von Lampen direkt gemessen oder, bei weniger hoher Anforderung an die Präzision, mit einem Koordinatenschreiber photographisch aufgenommen werden.

Die möglichen Eich- und Messarten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die erste Kolonne gibt an, was im Prinzip gemessen werden soll. Kolonne 2 orientiert über den allfällig zu verwendenen Blenden-Schieber. Unter dem Halbschieber verstehen wir einen Schieber, dessen Blendenöffnung auf der einen Seite von einer der Form des Spaltbildes gemäss gekrümmten Schneide begrenzt ist; die zweite Begrenzung liegt stets jenseits des roten Endes des Spektrums. Kolonne 3 enthält die beim betreffenden Problemtypus erforderliche spektrale Empfindlichkeit des gesamten Apparates. Unter f_λ hat man nicht nur $x(\lambda)$, $y(\lambda) = V(\lambda)$, $z(\lambda)$ zu verstehen, sondern auch die im ersten Abschnitt besprochenen Bewertungsfunktionen $r(\lambda)$, $g(\lambda)$, $b(\lambda)$, wenn aus irgend einem Grunde die Messergebnisse sich direkt in diesem Koordinatensystem ausdrücken sollen. In Kolonne 4 ist die Empfindlichkeit des Apparates *ohne*

Schablone stets mit ξ_λ bezeichnet, obschon die übrigen in praxi unbekannt bleibende Funktion nicht immer dieselbe ist, da in ihr neben der Absorption in der Optik und der Zellenempfindlichkeit die von Aufgabe zu Aufgabe verschiedenen Vorfilter berücksichtigt sind. Die vom Diaphragma zu übernehmende Funktion (Kol. 5) ist damit bestimmt. Bei der Herstellung der Diaphragmen (Eichung) dient stets der Spektralblenden-Schieber mit konstantem Δs , also mit variablem $\Delta\lambda = \frac{d\lambda}{ds} \Delta s$. Die Einstellwerte sind stets proportional den Faktoren von Δs in Kolonne 6, wenn bei der Eichung die Arbeitsbeleuchtung S_λ^a (in Tabelle 1 S_{2720}) zur Verwendung gelangt. An Hand von Kolonne 7 überzeugt man sich, dass der Apparat bei der Anwendung gemäss den Bedingungen von Kolonne 2 wirklich theoretisch das gibt, was Kolonne 1 voraussagt. In Kolonne 8 ist durch die Kopfbezeichnungen „Kontrolle . . . ergäbe“ und „Kontrolle . . . ergibt“ zum Ausdruck gebracht, dass man über das Spektrum konstanter Energie $S_\lambda^a = \text{konst.}$ nicht verfügt, dass aber der Apparat zu messen gestattet, wie wenn man dieses Spektrum als Bezugsbeleuchtung $S_\lambda^b = \text{konst. hätte}$. Um jede Unklarheit auszu-schalten, sind von den in Kolonne 1 enthaltenen Anwendungsmöglichkeiten die praktisch wichtigsten zusammengestellt.

Ergänzende Bemerkungen.

Wir haben der Klarheit zuliebe zunächst unser Vorgehen geschildert und vermieden, die Darstellung zu sehr mit entwicklungsgeschichtlichen Begründungen zu belasten. Hier sei einiges nachgeholt.

Über die Wahl der Spaltweite. Die Anwendung eines weiten Eintrittsspaltcs bringt den Vorteil grosser Gesamtempfindlichkeit, im übrigen aber nur Nachteile mit sich. KÖNIG benutzte einen Spalt von 1 mm Weite. Die einzelnen spektralreinen Komponenten überdeckten sich daher derart, dass eine Verschiebung der Nadel bei 620 nm die Anpassung für Licht von 600 und 650 nm merklich beeinflusste. Eine Berechnung der Blendenform hätte der Lösung einer Integralgleichung bedurft. KÖNIG „löste“ sie *experimentell* durch Verschieben der Nadeln, bis sich für die von einem besonderen Monochromator gelieferte praktisch monochromatische Eichstrahlung $S(\lambda) \Delta\lambda$ die erwarteten Ausschläge $S(\lambda) \Delta\lambda V(\lambda)$ ergaben. Dies gelang hauptsächlich dank der sorgfältigen Wahl der flächenhaften *Voranpassung*⁹⁾.

Nach unveröffentlichten Angaben von KÖNIG hat nun die Eichung mittelst eines besonderen Monochromators Nachteile:

1. Eine solche (im Amt für Mass und Gewicht mit Thermosäule und Zernike-Galvanometer gemessene) Eichstrahlung ist nicht genauer bekannt als die Energieverteilung einer geeichten Glühlampe. Die Anwendung der Monochromator-Strahlung bedeutet zwar ein unmittelbareres Zurückgreifen auf absolute Messungen; der Praktiker legt hierauf jedoch weniger Gewicht als auf Einfachheit, und hierin ist die Glühlampe weit überlegen.

2. Die geometrischen Verhältnisse im Strahlenbündel, welches einen Monochromator verlässt, sind sehr kompliziert und sogar von der Wellenlänge abhängig, und es war schwer, den Spalt des *KPA* homogen auszuleuchten. Jede Inhomogenität und λ -Abhängigkeit bei der Eichung fälscht die Blendenform, wenn bei der Anwendung des *KPA* ein homogenes Bündel mit λ -unabhängiger Struktur in den Apparat fällt.

Wir vermieden beide Schwierigkeiten, indem wir, wie *VOOGD*¹²⁾, das Gerät so bauten, dass es mit sich selbst geeicht werden kann. Der Strahlengang ist bei Eichung (Farbtemperatur-Normal) und Anwendung sicher gleichartig. Der Spektralblenden-Schieber wird dadurch zur Notwendigkeit.

In dieser neuen Form wäre für einen 1 mm-Spalt die Integralgleichung noch viel schwieriger zu lösen; rechnerisch käme dies noch weniger in Frage als bei *KÖNIG*. Aber auch der Grundsatz der rein empirischen Ausfertigung der Diaphragmen ist bei so breitem Spalt und entsprechend polychromatischem Licht nicht ohne grössere rechnerische Vorarbeit möglich. In einer bestimmten Stellung des Spektralblenden-Schiebers wirkt nicht ein monochromatisches $S(\lambda) \frac{ds}{d\lambda} V(\lambda) d\lambda$, sondern ein komplizierter Mittelwert über ein grösseres Δs (6 mm) und ein entsprechendes $\Delta \lambda$. Die Differenz gegenüber dem Grenzfall engen Spaltes, eine Art Paschen-Runge-Korrektur, würde in ungünstigen Fällen 100% des Einstellwertes überschreiten und ist, wie alle Korrekturen, unsicher.

Wir wählten daher folgende Kompromisslösung: Unter Einbusse an Empfindlichkeit wurde zunächst mit einem 0,3 mm-Spalt (= 10 nm bei 540 nm) gearbeitet. Im ungünstigsten Fall, nämlich demjenigen der Messung eines spektralreinen Lichtes von 680 nm mit der $\bar{x}(\lambda)$ -Schablone, beträgt die Korrektur ca. 20% des \bar{x} -Wertes. In allen anderen Kombinationen ist sie weit kleiner, unter 600 nm unterhalb 1%. Wir haben, wie Tab. 1 zeigt, die Diaphragmen trotz des in einem Fall hohen Wertes von 20% *ohne Anbringung jeglicher Korrekturen mit dem 0,3 mm-Spalt hergestellt*. Dieses Vorgehen erscheint gewagt, ist aber — und das ist uns die Hauptsache — *praktisch* zulässig. Die richtige Bewertung von Rotgläsern

gemäss Tabelle 3 beweist dies. Dass spektrale Messungen an steilflankigen Filtern und Pigmenten mit dem 0,3 mm-Spalt im Rot nicht befriedigen können, wurde im Zusammenhang mit Fig. 10 schon bemerkt und ist selbstverständlich. Die Lücke wird eben durch den 0,15 mm-Spalt ausgefüllt, wobei allerdings die Gesamtempfindlichkeit gegenüber dem 0,3 mm-Spalt auf $\frac{1}{4}$ fällt.

Über andere Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen. Ein Verfahren, welches vor der Herstellung der Halbton-Diaphragmen mit einigem Erfolg ausprobiert wurde, ist das Punktiervverfahren. Man verwendete dazu dieselben gelatinierten Glasplatten wie zur Herstellung der Filmdaphragmen. Die Durchlässigkeit wurde durch mehr oder weniger dichtes Auftragen von Tusche-Punkten oder -Strichen auf das vorgeschriebene Mass heruntergedrückt. Anpassungsfähigkeit: 2 bis 3%, also für viele Zwecke ausreichend. Nachteile: Die Bearbeitung erfordert einige Geschicklichkeit; der Rahmen muss zur Bearbeitung immer wieder aus dem Apparat genommen werden.

Die punktierten und gestrichelten Gelatineplatten wie auch die reinen Schwarz-Weiss-Blenden, deren Nachteile in Abschnitt „Herstellung der Diaphragmen“ besprochen sind, haben den Filmdaphragmen gegenüber den grossen Vorteil, dass sich von ihnen Photokopien herstellen lassen. Man kam daher später auf dieses Verfahren zurück und verfeinerte es in dem Sinne, dass die Punkte und Striche nicht mehr von Hand aufgetragen wurden, sondern dass Raster, wie sie seinerzeit von GOLDMANN zu seinen Versuchen über objektive Sehschärfenbestimmungen²¹⁾ verwendet worden sind, zur Anwendung gelangten. Die Ermittlung der Form der Rasterfolie gestaltet sich gleich wie beim Halbtonfilm. Das nur mit Rasterfolien belegte, rohangepasste Original-Diaphragma wird auf eine harte Diapositivplatte kopiert, die Rückseite gelatiniert und, wie üblich, mit Korrekturkurve versehen. Für den Fall eines Diaphragmas für konstanten Ausschlag (100%-Kurve) ergab sich eine Abweichung von maximal 2%, also etwas weniger gut als im entsprechenden Fall des Halbton-Diaphragmas (Fig. 8 und 9).

Der Versuch, die Schablonenform direkt im Apparat mit einer Schreibvorrichtung, wie sie in Registrierapparaten Verwendung finden, aufzuzeichnen, wurde aufgegeben, da eine Einrichtung, die eine genügend stark deckende Schwärzungsflüssigkeit mit der nötigen Feinheit und Regelmässigkeit im Strich ausfliessen lässt, nicht gefunden werden konnte.

Wir glaubten, die Stärke des geometrischen Anpassungsprinzips in Verbindung mit passender Vorfilterung am besten dadurch

nachzuweisen, indem wir mit einem mechanisch und optisch relativ unvollkommenen Gerät brauchbare spektrale und sehr gute integrale Messungen ausführten.

Tatsächlich könnte der Apparat, allerdings mit dem entsprechenden Aufwand, wesentlich verbessert werden. Optisch wäre ein gekrümmter Eingangsspalt und dementsprechend ein gerades Spaltbild namentlich bei der Herstellung der Diaphragmen von Vorteil. Die Reihe der sukzessiven Korrekturen würde besser konvergieren.

Volle Beseitigung des Streulichtes würde doppelte prismatische Zerlegung bedingen. Ein Mechanismus wie bei HARDY¹⁷⁾, der den Eingangsspalt auf konstantem $\Delta\lambda$ halten und den Vorschub im Spektrum proportional λ machen würde, würde die Dispersion bzw. $\frac{ds}{d\lambda}$ aus Tabelle 1 verschwinden lassen und die Herstellung der Blenden ebenfalls wesentlich erleichtern.

Zu den Verfeinerungen gehört auch der Anschluss eines gegengekoppelten Gleichstromverstärkers an den Ausgang der Triodenbrücke²⁰⁾, wodurch höhere Empfindlichkeit und raschere Einstellung des Anzeigegerätes erreicht wird. Die vorliegende Arbeit soll mit der Beschreibung unserer diesbezüglichen Versuche nicht belastet werden.

Wichtig ist uns die Feststellung, dass das Gerät in der beschriebenen Form sehr vielen Zwecken Genüge leistet.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Direktor F. BUCHMÜLLER für die Möglichkeit, in seinem Institute arbeiten zu können und Herrn Prof. Dr. H. KÖNIG für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Unterstützung im Laufe der Entwicklung.

Eidg. Amt für Mass und Gewicht, Bern.

Oktober 1944.

Literatur.

- ¹⁾ Commission Internationale de l'Eclairage, Compte-rendu, Cambridge 1931, S. 10. — DINORM-Blatt 5033: Bewertung und Messung von Farben.
- ²⁾ Siehe z. B. RICHTER, Grundriss der Farbenlehre der Gegenwart, 1940, S. 53.
- ³⁾ JAGGI, Helv. Phys. Acta **12**, 77, 1939.
- ⁴⁾ LÜTHY, Helv. Phys. Acta **15**, 343, 1942.
- ⁵⁾ KÖNIG, Helv. Phys. Acta **14**, 559, 1941.
- ⁶⁾ Commission Internationale de l'Eclairage, Compte-rendu, Genève 1924, S. 67. DINORM-Blatt 5032: Photometrische Bewertung und Messung von Lampen und Beleuchtung. — Schweizerische Leitsätze für elektrische Beleuchtung, Zürich 1939.

- 7) Ives und Kingsbury, Phys. Review **6**, 319, 1915.
 - 8) Ives, Phys. Review **6**, 334, 1915.
 - 9) König, Helv. Phys. Acta **7**, 433, 1934.
 - 10) Hamaker und Beezhold, Physica I, 119, 1933.
 - 11) Bertling, Licht und Lampe **24**, 320, 1935.
 - 12) Voogd, Philips' Technische Rundschau **4**, 272, 1939.
 - 13) van Alphen, Philips' Technische Rundschau **4**, 71, 1939.
 - 14) van Alphen, Internationale Beleuchtungskommission, Vorträge II, 45, 1939.
 - 15) Bouma, Internationale Beleuchtungskommission, Vorträge II, 57, 1939.
 - 16) Hardy, Journal of the Opt. Soc. of Am. **18**, 96, 1929.
 - 17) Hardy, Journal of the Opt. Soc. of Am. **28**, 360, 1938. — Michaelson, Journal of the Opt. Soc. of Am. **28**, 365, 1938. — Gibson and Keegan, Journal of the Opt. Soc. of Am. **28**, 372, 1938.
 - 18) Ives, Phys. Review **30**, 446, 1910.
 - 19) Internationale Beleuchtungskommission, Sekretariatsberichte I, 136, 1939.
 - 20) König und Mäder, Helv. Phys. Acta **16**, 419, 1943.
 - 21) Goldmann, Ophthalmologica, Zeitschr. f. Augenheilk. **105**, 240, 1943.
-

Zur Spin-Bahnkoppelung zweier Nukleonen in der Mesontheorie

von Markus Fierz.

(21. II. 1945.)

Zusammenfassung. Mit Hilfe früher entwickelter Methoden wird die der sog. Tensorkraft entsprechende Matrix, die sich aus der symmetrischen Mesontheorie mit starker Koppelung ergibt, berechnet (§ 1). Die für den Deuteron-Grundzustand massgebenden Matrixelemente werden explizit angegeben. Die Möglichkeiten, das zugehörige Eigenwertproblem näherungsweise zu behandeln, werden kurz diskutiert (§ 2). Die für die Berechnung des Quadrupolmomentes notwendigen Matrixelemente von e_z^2 werden angegeben (§ 3).

In der Mesontheorie mit starker Koppelung treten angeregte Zustände der Nukleonen (Proton-Neutron) mit höheren Werten von Spin und Ladung auf (Isobaren). Da die Wechselwirkung Übergänge zwischen den angeregten Zuständen zur Folge hat, ist schon das Zweikörperproblem in dieser Theorie recht verwickelt. PAULI und KUSAKA¹⁾ haben daher bei ihrer Diskussion des Zweikörperproblems die Isobaren lediglich durch eine Störungsrechnung berücksichtigt. Dies setzt voraus, dass die Isobaren-Anregungsenergie ε genügend gross ist. Für den Fall, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, haben FIERZ und WENTZEL²⁾ ein Rechenverfahren entwickelt, wobei jedoch die sog. Tensorkraft, die eine Spin-Bahnkoppelung der Nukleonen zur Folge hat, vernachlässigt wurde. Dies ist bei physikalischen Anwendungen unzulässig; denn die Tensorkraft ist für das Quadrupolmoment des Deuterons massgebend und auch bei der Streuung von Neutronen in Wasserstoff wesentlich.

In der vorliegenden Arbeit soll daher vor allem die der Tensorkraft zugeordnete Matrix mit den Drehimpulsquantenzahlen als Variablen berechnet werden. Hierbei benützen wir das gleiche Rechenverfahren und dieselben Bezeichnungen, wie bei der Berechnung der Matrix Ω , die für die Spinkoppelung der „skalaren“ Wechselwirkung massgebend ist³⁾.

¹⁾ W. PAULI und S. KUSAKA, Phys. Rev. **63**, 400 (1943).

²⁾ M. FIERZ und G. WENTZEL, Helv. Phys. Acta **17**, 215 (1944). — G. WENTZEL, ebenda **17**, 252 (1944).

³⁾ M. FIERZ, Helv. Phys. Acta **17**, 181 (1944). Diese Arbeit wird im folgenden als (A) zitiert.

§ 1. Die Matrix der Tensorkraft.

Das Potential der Tensorkraft kann in folgender Gestalt geschrieben werden⁴⁾:

$$U_T = U(r) \sum_{i,k} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_k \left\{ \sum_l x_{li}^{(1)} x_{lk}^{(2)} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \Omega \right\} \quad (1)$$

($i, k, l = 1, 2, 3.$)

Die beiden Nukleonen sind durch die Indices (1) und (2) unterschieden. $U(r)$ ist eine Funktion des Abstandes r der beiden Nukleonen; \mathbf{e} ist der Einheitsvektor in ihrer Verbindungsrichtung. $x_{li}^{(1)}$, $x_{lk}^{(2)}$ sind Operatoren, die den Spin- und Ladungsfreiheitsgraden zugeordnet sind. Wir denken sie uns in der in (A, II. 13) angegebenen Form dargestellt. Ω ist der in (A) behandelte Operator $\sum_{i,k} x_{ik}^{(1)} x_{ik}^{(2)}$.

Wir wollen (1) als Matrix in den Drehimpulsquantenzahlen darstellen. Diese sind:

Die Spinquantenzahlen der beiden Nukleonen

$$j_1, j_2,$$

die Quantenzahlen der Spinsumme und des gesamten isotopen Spins (der Ladung)

$$J, K.$$

Es gilt

$$|j_1 - j_2| \leq J, K \leq j_1 + j_2.$$

Weiter treten wegen der durch (1) hervorgerufenen Spin-Bahnkoppelung auf:

Die Quantenzahl des Bahnmomentes

$$L$$

und diejenige des gesamten Impulsmomentes

$$I$$

Es gilt

$$|J - L| \leq I \leq J + L$$

Ω ist diagonal in I und L und wird durch die Formeln (A, IV) gegeben. Wir haben daher noch den Operator

$$T = \sum_{i,k,l} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_k x_{li}^{(1)} x_{lk}^{(2)} \quad (2)$$

als Matrix in den obigen Variablen darzustellen.

⁴⁾ Siehe z. B. G. WENTZEL, Helv. Phys. Acta **16** (1943) 551. § 15. Unsere $x_{ik}^{(v)}$ entsprechen dort den Grössen $S_{ik}^{(v)}$. Siehe auch PAULI und KUSAKA, l. c.

Im Sinne der in (A) verwendeten Schreibweise setzen wir

$$e_k = \frac{1}{\sqrt{4L^2-1}} (L | B_k | L-1) + (L-1 | B_k^* | L) \frac{1}{\sqrt{4L^2-1}} \quad (3)$$

$x_{ik}^{(1)}$ kann gemäss (A, II. 13) mit Hilfe der Operatoren $d_k^{(1)}, b_k^{(1)}, b_k^{(1)*} \dots$ dargestellt werden. Wir nennen

$$\begin{aligned} (j_1 | d_k | j_1) &= (j_1 | f_k^{(1)} | j_1) \\ (j_1 | b_k | j_1 - 1) &= (j_1 | f_k^{(1)} | j_1 - 1) \\ (j_1 | b_k^* | j_1 + 1) &= (j_1 | f_k^{(1)} | j_1 + 1). \end{aligned}$$

Dann gilt zufolge (A, III)

$$\begin{aligned} (j_1 | f_k^{(1)} | j_1') &= (j_1 | u(J, j_2) | j_1') (J | D_k | J) \\ &+ (j_1 | v(J, j_2) | j_1') (J | B_k | J-1) \\ &+ (J-1 | B_k^* | J) (j_1 | w(J, j_2) | j_1'). \end{aligned} \quad (4)$$

Entsprechend gilt für $d_k^{(2)}, b_k^{(2)}, b_k^{(2)*} = f_k^{(2)}$

$$\begin{aligned} (j_2 | f_k^{(2)} | j_2') &= (j_2 | u(J, j_1) | j_2') (J | D_k | J) \\ &- (j_2 | v(J, j_1) | j_2') (J | B_k | J-1) \\ &- (J-1 | B_k^* | J) (j_2 | w(J, j_1) | j_2'). \end{aligned} \quad (5)$$

Dabei sind die Faktoren u, v, w durch folgendes Schema definiert:

	$j_1' = j_1$	$j_1' = j_1 - 1$	$j_1' = j_1 + 1$
$(j_1 u(J, j_2) j_1')$	$f(J, j_1, j_2)$	$s(J, j_1, j_2)$	$s(J, j_1 + 1, j_2)$
$(j_1 v(J, j_2) j_1')$	$g(J, j_1, j_2)$	$t(J, j_1, j_2)$	$r(J, j_1 + 1, j_2)$
$(j_1 w(J, j_2) j_1')$	$g(J, j_1, j_2)$	$r(J, j_1, j_2)$	$t(J, j_1 + 1, j_2)$

(6)

(f, g, r, s, t sind durch die Formeln (A, III) gegeben.)

Wenn wir die Matrix T berechnen, indem wir (3), (4) und (5) benützen, so treten, ähnlich wie bei der Berechnung von Ω in (A) die drehinvarianten Ausdrücke

$$\begin{aligned} (L | B_k | L-1) (J | D_k | J) &= \frac{1}{2} A_2(I, L, J) \\ (L | B_k | L-1) (J | B_k | J-1) &= \frac{1}{2} A_3(I, L, J) \\ (L | B_k | L-1) (J | B_k^* | J+1) &= \frac{1}{2} A_4(I, L, J) \end{aligned}$$

auf. Auf Grund der in (A) durchgeführten Rechnung gilt

$$\begin{aligned} A_2(I, L, J) &= \left\{ \begin{aligned} &[I(I+1) - (L-J)(L-J-1)] \\ &[(L+J)(L+J+1) - I(I+1)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \\ A_3(I, L, J) &= - \left\{ [I^2 - (L-J-1)^2] [(I+1)^2 - (L-J-1)^2] \right\}^{\frac{1}{2}} \\ A_4(I, L, J) &= \left\{ [I^2 - (L+J)^2] [(I+1)^2 - (L+J)^2] \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (7)$$

Man möge dabei beachten, dass hier A_3 per definitionem negativ ist. Abgesehen davon sind die A_k die gleichen Funktionen wie in (A, IV).

Der auf die Ladung bezügliche Teil der Matrix T rührt von den Faktoren $h_k^{(1)}, h_k^{(2)}, c_k^{(1)}, c_k^{(2)}$ in x_{ik} her. Diese ergeben in den Matricelementen von T folgende Faktoren:

$$\left. \begin{aligned} h_k^{(1)} h_k^{(2)} &= \frac{1}{2} A_1(K, j_1, j_2) \equiv \frac{1}{2} (j_1, j_2 | A(K) | j_1, j_2) \\ c_k^{(1)} h_k^{(2)} &= \frac{1}{2} A_2(K, j_1, j_2) \equiv \frac{1}{2} (j_1, j_2 | A(K) | j_1 - 1, j_2) \\ c_k^{(1)} c_k^{*(2)} &= \frac{1}{2} A_3(K, j_1, j_2) \equiv \frac{1}{2} (j_1, j_2 | A(K) | j_1 - 1, j_2 + 1) \\ c_k^{(1)} c_k^{(2)} &= \frac{1}{2} A_4(K, j_1, j_2) \equiv \frac{1}{2} (j_1, j_2 | A(K) | j_1 - 1, j_2 - 1) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Bis auf das Vorzeichen von A_3 sind die A_k wieder die in (A, IV) angegebenen Funktionen.

Wir setzen nun noch zur Abkürzung

$$\alpha(j, j) = \frac{1}{j(j+1)}; \quad \alpha(j, j-1) = \alpha(j-1, j) = \frac{1}{j\sqrt{4j^2-1}}$$

Dann können wir die Matricelemente von T auf Grund der Formeln (A, II. 13) und (2) bis (8) folgendermassen schreiben:

$$(J, L, j_1, j_2 | T | J', L', j_1', j_2') = \frac{1}{8} \alpha(j_1, j_1') \alpha(j_2, j_2') \cdot (j_1, j_2 | A(K) | j_1', j_2') \cdot (J, L, j_1, j_2 | G(I) | J', L', j_1', j_2') \quad (9)$$

Dabei haben die $G(I)$ folgende Bedeutung:

$$\left. \begin{aligned} (J, L, j_1, j_2 | G | J, L, j_1', j_2') &= \\ \left[(j_1 | u(J, j_2) | j_1') (j_2' | u(J, j_1') | j_2') \left\{ \frac{A_3^2(I, L, J)}{(2L+1)(2L-1)} + \frac{A_3^2(I, L+1, J)}{(2L+1)(2L+3)} \right\} \right. \\ &- (j_1 | v(J, j_2) | j_1') (j_2 | w(J, j_1') | j_2') \left\{ \frac{A_4^2(I, L, J)}{(2L+1)(2L-1)} + \frac{A_3^2(I, J, L)}{(2L+1)(2L+3)} \right\} \\ &- (j_1 | w(J+1, j_2) | j_1') (j_2 | v(J+1, j_1') | j_2') \left\{ \frac{A_3^2(I, L, J)}{(2L+1)(2L-1)} + \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{A_3^2(I, L+1, J+1)}{(2L+1)(2L+3)} \right\} \right] \\ (J, L, j_1, j_2 | G | J, L+2, j_1', j_2') &= \\ \frac{1}{(2L+3)\sqrt{(2L+1)(2L+5)}} &\left[(j_1 | u(J, j_2) | j_1') (j_2 | u(J, j_1') | j_2') \cdot \right. \\ &\cdot A_2(I, L+1, J) A_2(I, L+2, J) \\ &- \{ (j_1 | v(J, j_2) | j_1') (j_2 | w(J, j_1') | j_2') + \\ &\quad + (j_1 | w(J+1, j_2) | j_1') (j_2 | v(J+1, j_1') | j_2') \} \cdot \\ &\cdot A_3(I, J, L) A_4(I, J, L+2) \left. \right] \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned}
 & (J, L, j_1, j_2 | G | J + 2, L, j_1', j_2') = \\
 & - \frac{2}{(2L-1)(2L+3)} A_3(I, L, J) A_4(I, J+2, L) \\
 & \quad (j_1 | w(J+1, j_2) | j_1') (j_2 | w(J+2, j_1') | j_2') \\
 & (J, L, j_1, j_2 | G | J + 2, L + 2, j_1', j_2') = \\
 & - \frac{1}{(2L+3)\sqrt{(2L+1)(2L+5)}} A_4(I, J+1, L+1) \cdot \\
 & \quad \cdot A_4(I, J+2, L+2) (j_1 | w(J+1, j_2) | j_1') \cdot (j_2 | w(J+2, j_1') | j_2') \\
 & (J, L, j_1, j_2 | G | J + 2, L - 2, j_1', j_2') = \\
 & - \frac{1}{(2L-1)\sqrt{(2L+1)(2L-3)}} A_3(I, L, J) A_3(I, L-1, J+1) \cdot \\
 & \quad \cdot (j_1 | w(J+1, j_2) | j_1') (j_2 | w(J+2, j_1') | j_2').
 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Die durch (9) und (10) definierten Matrixelemente sind, abgesehen von ihren konjugierten, die einzigen, welche nicht verschwinden. Es gelten demnach die Auswahlregeln:

$$\begin{aligned}
 \Delta I &= \Delta K = 0 \\
 \Delta j &= 0, \pm 1 \\
 \Delta J &= 0, \pm 2; \Delta L = 0, \pm 2
 \end{aligned}$$

Weiter bestehen zwischen den Quantenzahlen die Ungleichungen

$$|J - L| \leq I \leq J + L; |j_1 - j_2| \leq J, K \leq j_1 + j_2$$

Der Hamilton-Operator des Zweikörperproblems wird diagonal in K und I und hat für festes K und I folgende Gestalt:

$$\left. \begin{aligned}
 H &= \frac{1}{M} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + \frac{\varepsilon}{2} \left\{ (j_1 + \frac{1}{2})^2 + (j_2 + \frac{1}{2})^2 - 2 \right\} \right) \cdot \\
 & \quad \cdot (J, L, j_1, j_2 | 1 | J', L', j_1', j_2') \\
 & + (V(r) - \frac{1}{2} U(r)) (j_1, j_2 | Q | j_1', j_2') (J, L | 1 | J', L') + \\
 & \quad + U(r) (J, L, j_1, j_2 | T | J', L', j_1', j_2').
 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Hier ist M die Nukleonmasse, r der Abstand der beiden Nukleonen, ε die Isobarenenergie. $(\cdot | Q | \cdot)$ und $(\cdot | T | \cdot)$ sind noch Funktionen von J und K bzw. von I und K .

Die Eigenfunktionen von H sind Funktionen von r, j_1, j_2, J und L :

$$F = F(j_1, j_2, J, L, r) \quad (12)$$

Die Normierungsgleichung lautet

$$\sum_{j_1, j_2} \sum_{J, L} \int_0^\infty dr |F(j_1, j_2, J, L, r)|^2 = 1. \quad (13)$$

§ 2. Zur Theorie des Deuteron-Grundzustandes.

Dem Deuteron-Grundzustand entspricht in der hier zur Diskussion stehenden Theorie eine Wellenfunktion mit

$$I = 1, K = 0, J = 1, 3, 5 \dots, L = 0, 2, 4 \dots$$

Wegen den zwischen den Drehimpulsquantenzahlen bestehenden Ungleichungen ist $j_1 = j_2 = j$ und $J = L \pm 1$.

Dadurch ergeben sich für die Matrix T gewisse Vereinfachungen, indem, je nachdem $J = L \pm 1$, nur folgende Übergänge auftreten können:

$$\begin{aligned} J = L + 1 : J, L &\longleftrightarrow \begin{cases} J, L \\ J, L+2 \\ J+2, L+2 \end{cases} \\ J = L - 1 : J, L &\longleftrightarrow \begin{cases} J, L \\ J+2, L \\ J+2, L+2 \end{cases} \end{aligned}$$

wobei gleichzeitig $\Delta j = 0, \pm 1$ sein kann.

Das dem Grundzustand des Deuterons entsprechende Eigenwertproblem ist aber gleichwohl noch so kompliziert, dass eine strenge Lösung unmöglich sein dürfte. Man ist daher auf Näherungen angewiesen. PAULI und KUSAKA¹⁾ haben angenommen, die Isobarenenergie sei so gross, dass Zustände mit $j \geq 5/2$ praktisch nicht angeregt sind und haben diese deshalb vernachlässigt. Die Terme mit $j = 3/2$ haben sie überdies nur durch eine Störungsrechnung berücksichtigt. Will man über ϵ von vorneherein keine Annahme machen, so darf man die Werte von j nicht beschränken. Wohl aber darf man die Zustände mit grossen Werten von L und J vernachlässigen, und zwar auf Grund der folgenden Überlegung:

Erfahrungsgemäss ist das Quadrupolmoment des Deuterons verhältnismässig sehr klein, was mit der kleinen Reichweite der Kernkräfte zusammenhängt. Man wird daher erwarten, dass die Zustände mit $L \geq 4$, zufolge der starken Wirkung der Zentrifugalkraft bei kleinen Abständen r , praktisch keine Rolle spielen. Es genügt deshalb, die Zustände mit

$$L = 0, J = 1; L = 2, J = 1 \text{ und } J = 3$$

zu berücksichtigen.

Die den Übergängen zwischen diesen Zuständen entsprechenden Matrixelemente von $T - \frac{1}{3} \Omega$ sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt ($I = 1, K = 0$).

$J L j$	$J' L' j'$	$(J, L, j T - \frac{1}{3} \Omega J', L', j')$
$1, 0, j$	$1, 2, j$	$-\frac{\sqrt{2}}{15} \left(2 + \frac{1}{j(j+1)} \right),$
$1, 0, j$	$1, 2, j-1$	$\frac{\sqrt{2}}{15} \frac{\sqrt{j^2-1}}{j}$
$1, 0, j-1$	$1, 2, j$	$\frac{\sqrt{2}}{15} \frac{\sqrt{j^2-1}}{j}$
$1, 0, j$	$3, 2, j$	$\frac{1}{5\sqrt{3}} \frac{\sqrt{(j-1)(j+2)(2j-1)(2j+3)}}{j(j+1)}$
$1, 0, j$	$3, 2, j-1$	$-\frac{1}{5\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j-1)(j-2)(2j-3)}{2j+1}}$
$1, 0, j-1$	$3, 2, j$	$-\frac{1}{5\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j+1)(j+2)(2j+3)}{2j-1}}$
$1, 2, j$	$1, 2, j$	$\frac{1}{15} \left(2 + \frac{1}{j(j+1)} \right)$
$1, 2, j$	$1, 2, j-1$	$-\frac{1}{15} \frac{\sqrt{j^2-1}}{j}$
$1, 2, j$	$3, 2, j$	$-\frac{1}{35} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{j(j+1)} \sqrt{(j-1)(j+2)(2j-1)(2j+3)}$
$1, 2, j$	$3, 2, j-1$	$\frac{1}{35} \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j-1)(j-2)(2j-3)}{2j+1}}$
$1, 2, j-1$	$3, 2, j$	$\frac{1}{35} \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{j} \sqrt{\frac{(j+1)(j+2)(2j+3)}{2j-1}}$
$3, 2, j$	$3, 2, j$	$\frac{16}{35} \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{j(j+1)} \right)$
$3, 2, j$	$3, 2, j-1$	$-\frac{4}{105} \frac{1}{j\sqrt{4j^2-1}} \sqrt{(4j^2-9)(4j^2-16)}$

Aus der Tabelle sieht man, dass die in J und L diagonalen Matrixelemente sich durch eine Linearkombination aus der Einheitsmatrix und der Matrix

$$(J, j | \Omega | J, j')$$

darstellen lassen. Es ist nämlich, wie in (A) gezeigt wurde, für $K = 0$:

$$(J, j | \Omega | J, j) = 1 - \frac{J(J+1)}{2j(j+1)}$$

$$(J, j | \Omega | J, j-1) = \frac{\sqrt{(4j^2 - J^2)(4j^2 - (J+1)^2)}}{2j\sqrt{4j^2 - 1}}$$

daher

$$\left. \begin{aligned} (1, 2, j | T - \frac{1}{3} \Omega | 1, 2, j') &= \frac{1}{5} \delta_{jj'} - \frac{1}{15} (1, j | \Omega | 1, j') \\ (3, 2, j | T - \frac{1}{3} \Omega | 3, 2, j') &= \frac{8}{35} \delta_{jj'} - \frac{8}{105} (3, j | \Omega | 3, j') \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Wenn man also das hier gestellte Problem mit den von FIERZ und WENTZEL²⁾ entwickelten Methoden behandeln will, so ergibt sich folgende Möglichkeit:

Die Diagonalelemente (14) von $T - \frac{1}{3} \Omega$ kann man, bezüglich ihrer Abhängigkeit von j streng berücksichtigen; die anderen Matrixelemente wird man jedoch, im Sinne einer Störungsrechnung durch ihre Erwartungswerte bezüglich j ersetzen. Man gelangt so zu einem Problem, das grosse Ähnlichkeit mit dem von RARITA und SCHWINGER⁵⁾ behandelten besitzt. Auf die mathematische Behandlung des so entstehenden Gleichungssystems kann jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

§ 3. Das Quadrupolmoment des Deuterons.

Das Quadrupolmoment des Deuterons ist definiert als Erwartungswert des Operators

$$Q = \frac{3}{4} r^2 (e_z^2 - \frac{1}{3}) \quad (15)$$

im Zustande I , $M_I = I$, wobei M_I die z -Komponente des gesamten Impulsmomentes bedeutet. Um diesen Erwartungswert zu berechnen, muss die Matrix e^2 in den Drehimpuls-Variablen gegeben sein. Mit Hilfe der entwickelten Rechenmethoden findet man für die hier interessierenden Matrixelemente

$$\begin{aligned} (I, L | e_z^2 | I, L) &= \frac{1}{4L^2 - 1} \{ I^2 s^2(I, L, J) + (2I+1)r^2(I+1, L, J) \} + \\ &+ \frac{1}{4(L+1)^2 - 1} \{ I^2 s^2(I, L+1, J) + (2I+1)t^2(I+1, L+1, J) \} \end{aligned} \quad (16)$$

⁵⁾ W. RARITA und J. SCHWINGER, Phys. Rev. **59**, 436 (1941).

$$\begin{aligned}
 \langle I, L \mid e_2^2 \mid I, L+2 \rangle &= \frac{1}{(2L+3)\sqrt{(2L+1)(2L+5)}} \cdot \\
 &\cdot \{ I^2 s(I, L+1, J) s(I, L+2, J) \\
 &+ (2I+1) t(I+1, L+1, J) r(I+1, L+2, J) \} \quad (17)
 \end{aligned}$$

Daraus folgt für das Deuteron, falls wieder Zustände mit $L \geq 4$ vernachlässigt werden

$$\begin{aligned}
 \bar{Q} = \sum_j \int r^2 dr \left\{ \frac{\sqrt{2}}{10} F(j, 1, 0, r) F(j, 1, 2, r) \right. \\
 \left. - \frac{1}{20} F^2(j, 1, 2, r) - \frac{1}{70} F^2(j, 3, 2, r) \right\}. \quad (18)
 \end{aligned}$$

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

Zur Verflüssigung von Gaskugeln

von Willy Baumgartner.

(1. III. 1945.)

I. Einleitung.

Die Frage nach den möglichen Aufbauformen und Zustandsänderungen einer im Gravitationsgleichgewicht befindlichen Gaskugel hat eine durchaus einseitige Entwicklung erfahren, indem nur der Übergang in Gebiete höherer Temperatur und die Konstitution bei ca. 10^6 — 10^7 °K untersucht wurde. Seit den bekannten Arbeiten EDDINGTON's, die den Strahlungsdruck als wesentliches Moment einführten, und unter dem Einfluss der Quantentheorie ist diese Tendenz nur verstärkt worden. Dass das zur Kontrolle der aufgestellten Theorien nötige empirische Tatsachenmaterial mindestens in Aussicht stand, konnte nur fördernd wirken. Und schliesslich ist nicht zu vergessen, dass bei tiefern Temperaturen (10^3 — 10^4 °K) der Stern infolge der mannigfachen spezifischen Stoffeigenschaften durchaus nicht mehr ein relativ einfaches Ding zu sein braucht¹⁾. Die möglichen Varianten und Extremfälle häufen sich, andererseits wirkt die Kompliziertheit der mathematischen Fragestellungen geradezu abstossend; denn die soeben angedeuteten Komplikationen und dann insbesondere ein empfindlicher Mangel an reellen Erkenntnissen lassen höchstens eine allgemeine Diskussion — z. B. der auftretenden Differentialgleichungen — als zu einigermassen plausibeln Resultaten führend erscheinen.

Es soll in dieser Arbeit versucht werden, mit Hilfe einiger bis heute bekannter Tatsachen über das Verhalten der Stoffe bei Temperaturen $\sim 10^4$ °K den Übergang einer gasförmigen Kugel in den flüssigen Zustand zu beschreiben. Im Hintergrund, es sei dies offen zugegeben, steht der Gedanke der Möglichkeit einer genauern Beschreibung der Vorgänge, die zur Bildung der heute vorhandenen Planeten führte. Dabei ist nicht etwa gemeint, dass die Entstehung des Planetensystems in globo untersucht wird, sondern dass aus einem anfänglichen, aus irgendwelchen Gründen vorhandenen Urnebel oder Riesengaskugel heraus die Bildung von dichteren Gas- und sogar Flüssigkeitszentren auftrat.

Schon mancherlei Vermutungen sind geäussert worden, ohne aber einer strengeren Theorie zu weichen. So ist etwa bekannt die

Kelvin'sche Anschauung, nach der die in der Aussensphäre der gasförmigen Erdkugel sich bildenden Tropfen ins Innere fielen, sich zuerst durch Verdampfung wieder auflösten, schliesslich aber doch das Kugelzentrum erreichten. Von diesem Augenblick an besitzt der Gasball einen flüssigen Kern, der nun weiter wächst. Es wird also bei dieser Anschauung eine Verflüssigung von innen heraus in Aussicht genommen. Dementsprechend ist auch eine solche von aussen her, oder sogar nur aussen, in Betracht zu ziehen. Man würde in letzterem Fall also einen gasförmigen Kern und eine flüssige Schale haben. Eine solche Annahme scheinen z. B. KUHN und RITTMANN²⁾ zu machen, wenn sie schreiben: „Als Ergebnis . . . erhalten wir offenbar zunächst eine flüssige Schale, die auf hochkomprimierter Solarmaterie ruht.“

Die Frage der Verflüssigung einer Gaskugel wurde von MERCIER³⁾ behandelt, indem mit Hilfe der Dampfdruckabhängigkeit von der Temperatur diejenigen Teile einer polytropen Gaskugel bestimmt werden, wo der Gasdruck grösser als der Sättigungsdruck des Dampfes ist und die sich also verflüssigen. Dabei wird die Masse der Kugel zu 10^{27} g angenommen, die Zentraltemperatur zu 6000 °K. Ferner wird die Kugel als aus Metaldampf, hauptsächlich von Eisen, bestehend angesehen. Das vorwiegende Ergebnis ist, dass Verflüssigung in den äussern Teilen auftritt. MERCIER⁴⁾ schreibt: „Si le globe était initialement une masse gazeuse polytropique, des vapeurs métalliques ont dû tout de suite se condenser dans toute une couche extérieure et se précipiter par conséquent vers le centre.“ Und dann⁵⁾, im Gegensatz zu den Anschauungen von KUHN und RITTMANN, die die Eisenkernhypothese aufgeben: „ . . . et la liquéfaction de vapeurs métalliques, que nous pouvons qualifier de spontanée, explique qu'un noyau de fer se soit formé“.

In Übereinstimmung mit JEFFREYS stellt MERCIER des weitern fest, dass die Dauer der Verflüssigung nur gering war, JEFFREYS gibt einige tausend Jahre (vgl. dazu aber Arch. de Genève **59**, 82, 1942, wo die Zeitdauer von JEFFREYS zu einigen Jahren abgeschätzt wird).

Betrachten wir eine im Schweregleichgewicht befindliche Gaskugel. Sie sei in ihren Temperaturverhältnissen so beschaffen, dass

1. noch keine oder bloss vernachlässigbare Verflüssigung aufgetreten ist,
2. Strahlungsdruck und Ionisation keine Rolle spielen,
3. ihr Aufbau derjenige einer Emden'schen^{6) 7) 8)} polytropen Gaskugel ist.

Zu 1.: Darin ist inbegriffen, dass die leichter kondensierbaren Stoffe sich in erhöhtem Masse im Innern konzentrieren, d. h. der

Aufbau der Gaskugel in erster Näherung aus zwei konzentrischen Teilen von verschiedenem chemisch-physikalischen Verhalten besteht. Innen wären dann die schwereren Metalle. Diese Differenzierung, in übertragenem Sinn ein Saigerungsvorgang, ist also bedingt durch die thermische Instabilität der Gaskugel bei tiefen Temperaturen — natürlich in Zusammenarbeit mit der Schwere —, indem eben die Kondensation die Aussenteile einer Gaskugel von leicht kondensierbaren Stoffen freihält. Und da diese Saigerung nicht allein auf Gravitationswirkungen beruht, so wird sich auch ein Einfluss in der näheren Umgebung des Mittelpunktes feststellen lassen.

Zu 2.: Nach MERCIER⁹⁾ ist als ungefähre Grenze eine Temperatur von der Grössenordnung 10^4 °K zu setzen. Ferner ist nach EDDINGTON¹⁰⁾

$$1 - \beta = 0,003 \left(\frac{M}{\odot} \right)^2 \mu^4 \beta^4 \quad (1,1)$$

$$\beta = \frac{\text{Gasdruck}}{\text{Gesamtdruck}}$$

$$\odot = \text{Sonnenmasse}$$

$$\mu = \text{Molekulargewicht}$$

Für $1 - \beta \sim 10^{-3}$ und $\mu^4 \sim 10^6$ bedeutet dies

$$M \leq 10^{30} \text{ g} \quad (1,2)$$

Zu 3.: Ganz abgesehen davon, dass sich hier eine durchgebildete Theorie vorfindet, ist zu beachten, dass bei den gewählten relativ niedrigen Temperaturen wieder Konvektionsvorgänge für die Wärmeleitung massgebend sind. Der Transport von Energie durch Strahlung ist zu vernachlässigen.

Diese angedeutete Kugel wird sich nun bei Wärmeabgabe und Entropiezunahme zusammenziehen und dabei heisser werden. Es ist dies ja das bekannte Paradoxon von H. LANE. Von all den möglichen Arten dieser Kontraktion werden die Haupteigenschaften bereits durch die spezielle der gleichförmigen wiedergegeben. Sie lässt sich definieren als polytrope Zustandsänderung vom Index $4/3$ oder der Klasse 3 (kosmogonische Zustandsänderung oder Kosmogonide nach RITTER). Bei einer so verlaufenden Entwicklung ist unter anderem

$$p \cdot T^{-4} \quad (1,3)$$

eine Invariante. Diese letzte Aussage gilt, soweit das Gas ideal ist.

Es stellen sich nun hinsichtlich der Behandlung einer Verflüs-

sigung zwei Fragen, die, wie man ohne weiteres einsieht, eng miteinander verknüpft sind:

- a) Durch welchen analytischen Ausdruck soll die Kondensation erfasst werden, durch eine Zustandsgleichung etwa in v. d. Waals'scher Form, reduziert oder unreduziert, oder durch Einführung des Begriffs des Sättigungsdruckes? Das eine Mittel hat mehr empirischen Charakter, das andere ist aus allgemeinen thermodynamischen Überlegungen herzuleiten.
- b) Wenn das Verflüssigungskriterium durch a) einmal festgelegt ist, so ist zu untersuchen, wie sich ihm gegenüber eine in gleichmässiger Kontraktion befindliche Gaskugel verhält.

Es werden hier beide in a) angegebenen Wege gebraucht.

II. Diskussion der verschiedenen Anschauungen

Wir nehmen zuerst die v. d. Waals'sche Gleichung zu Hilfe, und zwar in dem Sinne, dass sie ein einfacher Standardtyp einer Gleichung ist, die sowohl gasförmigen wie flüssigen Zustand beherrscht. Um diese Betonung des Beispielhaften zu verstärken, also spezifische Stoffkonstanten zu unterdrücken, brauchen wir sie in der reduzierten, etwas anders geschriebenen Form:

$$(\pi + 3\varphi^2)(3 - \varphi) = 8\vartheta\varphi \quad (2,1)$$

Dabei ist also

$$\pi = \frac{p}{p_k}; \quad \varphi = \frac{\varrho}{\varrho_k}; \quad \vartheta = \frac{T}{T_k} \quad (2,2)$$

wo gewöhnlich p_k , ϱ_k , T_k die Zustandsgrössen beim kritischen Punkt sind. Hier sollen sie mehr als Parameter auftreten, um den Zustandsraum p , ϱ , T des in Frage stehenden Gases formelmässig zu beherrschen. In der Darstellung (2,1) der Zustandsgleichung sind die wichtigeren Punkte folgende:

α) Nullstellen des Drucks:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0 \\ \varphi_2 &= \frac{9 + \sqrt{81 - 96\Theta}}{6} > 0 \\ \varphi_3 &= \frac{9 - \sqrt{81 - 96\Theta}}{6} > 0 \end{aligned} \quad (2,3)$$

Für $\Theta > 27/32$ gibt es nur die eine reelle Nullstelle $\varphi_1 = 0$.

β) Pole des Drucks: $\varphi = 3$ ist für alle Isothermen ein Pol.

γ) Wendepunkt: Die Isotherme $\Theta = 1$ hat an der Stelle $\varphi = 1$ einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente (vgl. Fig. 1.)

In bekannter Weise führt ein Weg im $\pi - \varphi$ -Diagramm, der einen mit wachsendem φ absteigenden Isothermenast trifft, zu Verflüssigung. Andererseits ist die gleichförmige Kontraktion im $\pi - \varphi$ -Diagramm durch die Kurve (vgl. (1,3)):

$$p = \Gamma \varrho^{4/3} \quad (2,4)$$

oder

$$\pi = \Gamma' \varphi^{4/3} \quad (2,5)$$

dargestellt. Dabei ist

$$\Gamma' = \Gamma \frac{\varrho_K^{4/3}}{p_K} \quad (2,6)$$

Damit unsere Kosmogenide absteigende Kurvenstücke der Isothermen trifft, muss Γ' genügend klein sein.

Es ist vorteilhaft, dass wir die Kosmogenide in dieser Weise temperaturunabhängig schreiben können. Die Gleichung (2,4) folgt ja rein aus Schwere-Druckgleichgewichtsüberlegungen; welche Änderungen die Temperatur erfährt, muss aus der Zustandsgleichung erschlossen werden (vgl. EMDEN⁷⁾, S. 391).

Nun kann man aber weiter mit Hilfe der Theorie der polytropen Gaskugeln einige Aussagen machen über die Aussicht, dass eine Gaskugel von gegebener Polytropenklasse, Masse und Radius sich in diskontinuierlichem Vorgang zu verflüssigen Gelegenheit hat, trotzdem sie nach LANE heisser wird. Man bestimmt dazu einfach die Konstante Γ in (2,4) als Funktion von Masse M , Radius R und dem Ort, wo das betreffende Teilchen am Anfang der Entwicklung im Sterninnern stand.

Die Emden'sche Gleichung für die Klasse n lautet⁸⁾

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{du}{d\xi} + u^n = 0 \quad (2,7)$$

Dann ist

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= \varrho_Z u^n \\ p &= p_Z u^{n+1} \end{aligned} \right\} \quad (2,8)$$

Die Zentraldichte ϱ_Z berechnet sich aus

$$\varrho_Z = \frac{1}{4\pi} \frac{M}{R^3} \left[-\xi \frac{d\xi}{du} \right]_0 \quad (2,9)$$

der Zentraldruck p_Z aus

$$p_Z = \frac{G}{4\pi(n+1)} \frac{M^2}{R^4} \left[\left(\frac{d\xi}{du} \right)^2 \right]_0 \quad (2,10)$$

Der Index $_0$ soll auf den Randwert hindeuten. G ist die Gravitationskonstante.

Die Konstante Γ ist zu bestimmen aus

$$\Gamma = p \cdot \varrho^{-4/3} \quad (2,4)$$

Es ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= (4\pi)^{1/3} G M^{2/3} u^{1-\frac{n}{3}} \Phi(\xi_0) \\ \text{wo } \Phi(\xi_0) &= \frac{1}{n+1} \left[-\xi^2 \frac{du}{d\xi} \right]_0^{-2/3} \end{aligned} \right\} \quad (2,11)$$

Interessant ist insbesondere das Zentrum, dort ist $u = 1$ und man hat

$$\Gamma_Z = (4\pi)^{1/3} G M^{2/3} \Phi(\xi_0) \quad (2,12)$$

Der Faktor $(4\pi)^{1/3} G \Phi(\xi_0) \cdot 10^7$ hat die Grössenordnung 1 für alle endlichen Kugeln, d. h. $0 \leq n < 5$. Also ist

$$\Gamma_Z \sim M^{2/3} \cdot 10^{-7} \quad (2,13)$$

und schliesslich entsprechend (2,6)

$$\Gamma_Z' \sim \frac{M^{2/3} \varrho_k^{4/3}}{p_k \cdot 10^7}$$

Da für Stoffe, für die man p_k und ϱ_k kennt, $\varrho_k \sim 1 \text{ g/cm}^3$, so folgt

$$\Gamma_Z' \sim \frac{M^{2/3}}{p_k} 10^{-7} \quad (2,14)$$

Für eine genauere Bestimmung von Γ_Z' wäre noch p_k zu wählen, sowie M . Wir nehmen nun umgekehrt $\Gamma_Z' \sim 1/2$ an, legen also die Kosmogenide durch das Gebiet der Verflüssigung (vgl. Fig. 1) und erhalten:

$$M \sim p_k^{\frac{3}{2}} \cdot 10^{10} \text{ g}, \quad (2,15)$$

falls p_k in cgs-Einheiten ausgedrückt ist.

Nehmen wir, rein versuchsweise, das p_k von Wasser

$$p_{k, \text{H}_2\text{O}} = 195 \text{ Atm}$$

so ergibt sich

$$M \sim 10^{22} \text{ g}$$

Den kritischen Druck von Metallen schätzen wir zu ca. 10^4 Atm . ab. Das würde eine Masse ergeben:

$$M \sim 10^{26} \text{ g}$$

Dies ist nun um Grössenordnungen kleiner als die Masse der Pla-

neten. Im übrigen ist natürlich dann die Temperatur nicht so hoch, wie sie gemäss den idealen Gasgesetzen zu berechnen wäre. Auf alle Fälle sehen wir, dass kleinere Massen zu Verflüssigung geeignet sind. Ferner erkennt man aus der Figur 1 ohne weiteres, wie die Kosmogenide zuerst mit wachsendem φ die Isothermen in Richtung steigender Temperaturen schneidet, um dann aber wieder für $\varphi \rightarrow 3$ zu tiefern zu führen, eine schon z. B. von VÉRONNET¹¹⁾ des nähern besprochene Tatsache.

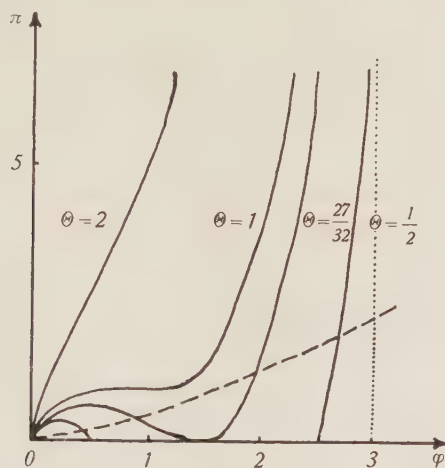


Fig. 1.

--- Kosmogenide $\pi = \frac{1}{2} \varphi^{4/3}$

Die oben angegebene Masse von 10^{26} g scheint also eine maximale Grenze für Kondensation von Gaskugeln zu bedeuten. Auf alle Fälle kann man annehmen, dass für grössere Massen $M \sim 10^{30}$ g, wie sie die grossen Planeten zeigen, ein direktes Entstehen aus einer Gaskugel durch Verflüssigung im Innern — und nicht nach der schon kurz erwähnten Kelvin'schen Anschauung — nicht in Frage kommt. Ob sie sich infolge Einbettung in einen grössern Nebel (Urnebel im Sinn von LAPLACE) durch Aufsammlen umliegender Materie nachträglich vergrössern konnten, ist zu verneinen bei einem Massenverhältnis von 1:1000. Die 10^3 mal grössere Masse dieser Umgebung würde die separate Existenz einer Gaskugel gar nicht zulassen.

MERCIER⁴⁾ hat, wie schon erwähnt, durch Vergleich der Dampfdruckkurve von Metallen und der Temperatur-Druckverhältnisse einer polytropen Kugel die Verflüssigungszonen bestimmt, also diejenigen Teile der Gaskugel, die sich infolge Übersättigung kon-

densieren. Es soll dieser Vergleich verallgemeinert werden. Wir gehen hier also auf dem zweiten Weg vor!

Für die Polytropenklasse u gilt

$$p = K T^{n+1} \quad (2,16)$$

Möglichkeit zur Verflüssigung ist also sicher vorhanden, wenn die Kurve (2,16) im $p - T$ -Diagramm oberhalb der Dampfdruckkurve verläuft. Das ist aber weiterhin für ein um so grösseres Temperaturintervall $0 \leq T \leq T_0$ der Fall, je grösser K ist. Der Polytropenexponent n kommt nicht so sehr in Betracht, da er für Kugeln von endlichem Radius immer < 5 ist. Es gilt

$$K = p \cdot T^{-(n+1)}$$

und da

$$T = T_Z \cdot u \quad (2,17)$$

mit⁹⁾

$$\left. \begin{aligned} T_Z &= \frac{G\mu}{\Re} \frac{M}{R} \frac{1}{n+1} \frac{1}{\left[-\xi \frac{au}{a\xi} \right]_0} \\ \mu &= \text{Molekulargewicht} \\ \Re &= \text{Gaskonstante} = 8,31 \cdot 10^7 \text{ cgs} \end{aligned} \right\} \quad (2,18)$$

so ergibt sich für K

$$K = \mu^{-(n+1)} M^{1-n} R^{n-3} \frac{\Re^{n+1} (n+1)^n}{G^n} \psi(\xi_0) \quad (2,19)$$

wo $\psi(\xi_0)$, wie angedeutet, nur von den Randwerten der Emden'schen Normallösung abhängig ist. $\psi(\xi_0)$ ist von Null verschieden und unerheblich für die Grössenordnung von K . In Abhängigkeit von M und R zeigt sich, dass folgende Verhältnisse günstig sind:

1. für $0 < n < 1$: grosse Masse und kleiner Radius, also grosse mittlere Dichte,
2. für $n = 1$: kleiner Radius — es besteht Massenunabhängigkeit —,
3. für $1 < n < 3$: kleine Masse und kleiner Radius,
4. für $n = 3$: kleine Masse — der Radius spielt keine Rolle —,
5. für $n > 3$: kleine Masse und grosser Radius.

Der Bereich, wo also grosse Massen nicht hindernd wirken, ist auch bei diesem Kriterium klein, so klein, dass er wohl nicht ins Gewicht fällt.

Man wird sich fragen, ob denn die Voraussetzung, dass eine polytrope Kugel im Zustande der Übersättigung existenzfähig sei, sie sich nicht rasch verflüssige und in sich zusammenstürze, zutreffe. Dazu ist aber zu bemerken: Die freiwerdende Kondensationswärme führt sofort ein Gleichgewicht herbei in dem Sinne,

dass genau soviel verflüssigt wird, als dabei freiwerdende Kondensationswärme nach aussen abstrahlt. Dadurch tritt offensichtlich ein bremsendes Moment auf. Wenn wir uns einigermaßen ein Bild machen wollen von den dabei auftretenden Möglichkeiten und Vorgängen, so können wir die Ergebnisse der thermodynamischen Meteorologie¹²⁾ zu Hilfe ziehen, obwohl ein wesentlicher Unterschied besteht, indem ein Gemisch von Kondensat (Wasser) und Gas (Luft) vorhanden ist und letzterer Bestandteil mengenmässig stark überwiegt. Diese Ergebnisse enthalten zwei wichtige Punkte:

- a) Das Wasser fällt nicht von erreichter Sättigung an aus, sondern bleibt im Trägergas schwebend. Tropfen im Sinne des täglichen Sprachgebrauches sind sogar an die Existenz von Eiskernen gebunden (Eiskeimtheorie von BERGERON, FINDEISEN u. a.¹³⁾. Sonst kommt es höchstens zum bekannten feinen Nieselregen. Die Erklärung liefert bekanntlich ein Kelvin'sches Theorem.
- b) Für die Kondensationsvorgänge in der terrestrischen Atmosphäre spielt der Begriff der Feuchtadiabate¹⁴⁾ (II. HERTZ, W. v. BETZOLD) die ausschlaggebende Rolle. Dabei ist unter Feuchtadiabate ein Weg adiabatischer Zustandsänderung in Verbindung mit Kondensation zu verstehen. Je nachdem, ob das gebildete flüssige Wasser ausfällt oder nicht, spricht man von irreversibler oder reversibler Feuchtadiabate.

Entsprechend der Verallgemeinerung, die ZÖLLNER und insbesondere EMDEN durch die Einführung polytroper Zustandsänderungen durchführten, kann man auch bei einer „feuchten“ Dampfkugel — sie enthält in erheblichem Ausmass Stoffe, die bei geringer Temperaturänderung ihren Aggregatzustand wechseln — von verschiedenen „Feuchtpolytropen“ sprechen. Da es aber aussichtslos ist, eine einigermaßen überschaubare Darstellung der zuständigen, der Emden'schen entsprechenden Differentialgleichung durchzuführen, drehen wir die Frage eben so, dass polytroper Aufbau vorausgesetzt wird und dann die für die Verflüssigung in Betracht kommenden Zonen aufgesucht werden. Das ist aber genau das obige Verfahren.

Die Möglichkeit, wonach sich um einen gasförmigen Kern eine flüssige Schale bilden kann, ist kaum in Betracht zu ziehen. Denn wenn eine Verflüssigung auftritt, so entstehen dabei doch Tropfen. Diese haben aber eine grössere Dichte als das umgebende Gas, sie sinken gegen das Zentrum. Wenn sie an Ort und Stelle bleiben, dann bilden sie, solange sie genügend klein sind, eventuell Wolken, die sich aber nie zu einer zusammenhängenden Flüssigkeitsschicht ergänzen. Dafür liefern die terrestrischen Verhältnisse deutliche

Fingerzeige. Es gibt allerdings eine Möglichkeit zur Ausbildung einer Schalenstruktur, d. h. innen Gaszustand, aussen flüssig. Bei Rotation nämlich kann die Zentrifugalbeschleunigung gerade die Schwerewirkung aufheben. Aber das ist nur bei bestimmtem Abstand vom Zentrum möglich. Dieses Gleichgewicht ist äusserst labil, und Störungen sind in genügender Anzahl und von genügender Grösse vorhanden (eruptive Ausbrüche, Fluterscheinungen, Grössenänderung des gasförmigen Kerns usw.). Plausible Ergebnisse zeigt die Diskussion der Kelvin'schen Anschauung, zu der nun übergegangen werden soll.

III. Feuchtkugeln (FK)

Die Kelvin'sche Anschauung erklärt sich den Vorgang der Verflüssigung folgendermassen*):

Die in den äussern Teilen der Gaskugel gebildeten Kondensationsprodukte fallen ins Innere der Kugel und verdampfen dort; indem die Abkühlung immer mehr nach innen dringt, stossen auch die Tropfen weiter vor, um schliesslich das Zentrum oder doch seine Umgebung zu erreichen. Die Abkühlung steht nicht etwa im Widerspruch mit dem Lane'schen Paradoxon. Denn einmal wird dies nicht mehr strenge gültig sein, was bereits oben (S. 173) festgestellt wurde; andererseits bewirkt gerade der „Regen“ eine besonders starke Abkühlung, die ja nicht durch praktisch unerschöpfliche atomare Energiequellen wie in grossen Sternen verhindert wird. Die Tropfen werden während ihrem Fall nach innen verdunsten und damit eine Dichtevergrösserung der betreffenden Partien herbeiführen. Fassen wir eine Schale der Kugel mit bestimmtem Abstand vom Zentrum ins Auge, so werden sie dort so lange verdunsten, bis der Sättigungsdruck erreicht ist, oder wenn der Druck bereits anfangs gross genug war, werden sie die Kondensation erheblich beschleunigen. Denn die in solchen Schichten schon vorher auftretende Kondensationswärme wurde anfangs bloss durch Konvektion abgeleitet. Diese Konvektionsströme haben zuerst allein den Grad der Verflüssigung bestimmt. Da aber bereits eine Massengrenze angegeben wurde, unterhalb deren, bloss auf diese Art, Kondensation möglich ist, so lässt sich einzig durch Verflüssigung infolge zusätzlicher Abkühlung gemäss den eben gemachten Ausführungen eine Erhöhung dieser Schranke erwarten. Dass das in der Tat der Fall ist, werden wir unten sehen.

*) Genau verhält es sich wie folgt: KELVIN selbst postuliert seine Hypothese für den Vorgang der Verfestigung der Erde¹⁵⁾, NÖLKE¹⁶⁾ überträgt sie in präziserer Fassung auf denjenigen der Verflüssigung.

Zu diesem gerade im Zuge befindlichen Material, nach flüssig oder gasförmig zu „kippen“, kommen hinzu Gase, die nicht von Kondensation betroffen werden. Man wird also ein Gemisch von beiden haben, und der vorwiegende Bestandteil wird die Temperatur-, Druck- und Dichteverhältnisse bestimmen. Spezialisieren wir uns auf den Fall, wo der Gasbestandteil gegenüber dem sich verflüssigenden zurücktritt und nur als Trägergas die Sinkgeschwindigkeit der Tropfen beeinflusst, so kann man dann für den Aufbau der Kugel, d. h. den die äusseren Schichten tragenden Druck, gerade den Dampfdruck verantwortlich machen. Offenbar bildet dasjenige Element aus all den vorhandenen eine solche Kugel, das

1. bei hoher Temperatur sich kondensiert und
2. in reichlicher Menge vorhanden ist.

Diese Bedingungen erfüllen¹⁷⁾ vor allem Silicium und Eisen. Sauerstoff fällt aus wegen 1.

Die Kugel wird also im wesentlichen aus einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen zweiphasigen System Dampf-Flüssigkeit bestehen. In jedem Raumelement der Kugel hat man, um den Terminus technicus zu gebrauchen, Nassdampf, jedes Raumelement ist „feucht“. Man könnte auch von einer Nebelkugel sprechen in Anlehnung an bekannte terrestrische Analoga.

Bei einer diesen Annahmen entsprechenden FK haben wir zur Bestimmung von p , T , ϱ als Funktion des Radius r drei Beziehungen:

1. eine hydrodynamische

$$\frac{dp}{dr} = -g\varrho \quad (3,1)$$

mit

$$r^2g = 4\pi G \int_0^r \varrho r'^2 dr' \quad (3,2)$$

G ist die Gravitationskonstante $= 6,68 \cdot 10^{-8}$ cgs;

2. den Dampfdruck p , gegeben durch die Gleichung von CLAPEYRON-CLAUSIUS

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v'' - v''')} \quad (3,3)$$

λ = Verdampfungswärme

v'' = spezifisches Volum des Dampfes

v''' = spezifisches Volum der Flüssigkeit

3. die Zustandsgleichung:

$$F(p, T, \varrho) = 0 \quad (3,4)$$

Wir nehmen zur Vereinfachung als Zustandsgleichung die der idealen Gase und setzen weiter λ als konstant voraus. Beide Voraussetzungen sind natürlich von einer heutzutage nicht näher abschätzbaren Ungenauigkeit. Unter dieser Voraussetzung und derjenigen, dass $v''' \ll v''$, folgt dann aus (3,3)

$$p = P e^{-\frac{L}{T}} \quad (3,5)$$

mit

$$L = \frac{\lambda \mu}{\Re} \quad (3,6)$$

Somit ist

$$\varrho = \frac{\mu}{\Re} \frac{p}{T} = - \frac{\mu P}{\Re L} \left(\frac{p}{P} \right) \ln \left(\frac{p}{P} \right) \quad (3,7)$$

In bekannter Weise folgt aus (3,1) und (3,2)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{\varrho} \frac{dp}{dr} \right) = -4\pi G \varrho \quad (3,8)$$

und also mit (3,7)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\Re L}{\mu} \frac{\frac{d}{dr} \left(\frac{p}{P} \right)}{\left(\frac{p}{P} \right) \ln \left(\frac{p}{P} \right)} \right) = - \frac{4\pi G \mu P}{\Re L} \left(\frac{p}{P} \right) \ln \left(\frac{p}{P} \right) \quad (3,9)$$

Wir substituieren

$$\left. \begin{aligned} \alpha r &= x & \alpha^2 &= \frac{4\pi G \mu^2 P}{\Re^2 L^2} \\ [\alpha] &= \text{cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (3,10)$$

$$\frac{p}{P} = e^{-\frac{L}{T}} = y \quad (3,11)$$

und erhalten

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \cdot \frac{dy}{dx} \cdot \frac{1}{y \ln y} \right) + y \ln y = 0 \quad (3,12)$$

Ausgerechnet ergibt dies

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{1 + \ln y}{y \ln y} \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} + (y \ln y)^2 = 0 \quad (3,13)$$

Wir machen keinen grossen Fehler, wenn wir vor das Glied mit $\left(\frac{dy}{dx} \right)^2$ eine 2 setzen und so erreichen, dass die Differentialgleichung vollständig integrierbar ist. Numerische Behandlung und insbesondere das Studium der Beziehungen dieser Gleichung (3,13)

mit der für die isotherme Gaskugel gültigen Beziehung¹⁸⁾ haben diese Sachlage bestätigt*). Es ist dann, wie man durch Einsetzen sofort ersieht:

$$\frac{dy}{dx} = \left(\frac{A}{x^2} - \frac{x}{3} \right) (y \ln y)^2 \quad (3,14)$$

und daraus

$$\int \frac{dy}{(y \cdot \ln y)^2} = -\frac{A}{x} - \frac{x^2}{6} + B \quad (3,15)$$

A und B sind Integrationskonstanten. Das Integral links in (3,15) lässt sich auf ein Exponentialintegral zurückführen. Schreiben wir

$$\overline{Ei}(x) = \int_c^x \frac{e^t}{t} dt \quad (3,16)$$

wo c in den Jahnke-Emde'schen Tafeln (2. Auflage, S. 83) den Wert $\sim 0,37$ hat, so bekommt man nach Substitution von $y = e^{-t}$:

$$\int_{\tau}^{\eta} \frac{dy}{(y \ln y)^2} = - \int_{\tau}^{\eta} \frac{e^t}{t^2} dt = \frac{e^{\tau}}{\tau} - \int \frac{e^t}{t} dt \quad (3,17)$$

bis auf eine Konstante. Es folgt als endgültige Lösung

$$\overline{Ei}(\tau) - \frac{e^{\tau}}{\tau} = \frac{A}{x} + \frac{x^2}{6} - B \quad (3,18)$$

Diese zweidimensionale Lösungsschar ist einfach zu überblicken. Sie hat eine Singularität in Form eines Poles in $x = 0$; durch Wahl von $A = 0$ erhalten wir eine im Endlichen überall reguläre eindimensionale Schar. Wir treffen also ähnliche Eigenschaften wie bei der Emden'schen Differentialgleichung an. Nur wird dann dort

*) Ein Verbindungsweg ist folgender:

Durch die Transformation

$$\ln y = -\frac{1}{\Phi} \quad \Phi = \frac{T}{L}$$

geht (3,12) über in

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 - \frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dx} \right) + \frac{1}{\Phi} e^{-\frac{1}{\Phi}} = 0$$

Da uns nur das Gebiet $0 < \Phi < 1$ interessiert, setzen wir

$$\frac{1}{\Phi} e^{-\frac{1}{\Phi}} \sim \Phi^n = e^{\Omega}$$

Für $\xi = \sqrt{n} x$ erhalten wir sofort

$$\frac{d^2 \Omega}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{d\Omega}{d\xi} + e^{\Omega} = 0,$$

die Differentialgleichung der isothermen Gaskugel.

durch die sog. Polytropentemperatur ein weiterer Parameter frei. Hier dagegen ist für $A = 0$ etwa durch Wahl der Zentraltemperatur alles bestimmt.

Indem wir die genauere Diskussion der allgemeinen Lösung auf später verschieben, behandeln wir zunächst den Fall $A = 0$, der im Zentrum regulär ist, eine dort verschwindende Ableitung hat ($y \neq 0!$) und den wir als vollständige FK bezeichnen (VFK). Setzen wir also $A = 0$ und bestimmen B durch Wahl der Zentraltemperatur, so erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} x &= \sqrt{6} \sqrt{\Phi(\tau) - \Phi(\tau_z)} \\ &= 2,45 \sqrt{\Phi(\tau) - \Phi(\tau_z)} \end{aligned} \right\} \quad (3,19)$$

Dabei ist

$$\Phi(\tau) = \overline{Ei}(\tau) - \frac{e^\tau}{\tau} \quad (3,20)$$

Nun gilt nach JAHNKE-EMDE (2. Auflage, S. 80)

$$\overline{Ei}(\tau) = \frac{e^\tau}{\tau} H(\tau) \quad (3,21)$$

$$\left. \begin{aligned} H(\tau) &\approx 1 + \frac{1!}{\tau} + \frac{2!}{\tau^2} \\ \tau &\gg 1 \end{aligned} \right\} \quad (3,22)$$

Nach (3,17) ist

$$\tau = \frac{L}{T} \quad (3,17a)$$

oder also für $T \rightarrow 0: \tau \rightarrow \infty$. Aber dann gilt asymptotisch

$$\Phi(\tau) \sim \frac{e^\tau}{\tau^2} \quad (3,23)$$

d. h.

$$x \sim 2,45 \cdot \frac{e^{\frac{\tau}{2}}}{\tau} \quad (3,24)$$

Es gibt also im Endlichen keine Nullstelle der Temperatur. Uns interessieren weiter die Grössen p , T , ϱ , r , $M(r)$. Man findet leicht:

$$\left. \begin{aligned} p &= P e^{-\tau} \\ T &= \frac{L}{\tau} \\ \varrho &= \frac{\mu P}{\Re L} \tau e^{-\tau} \end{aligned} \right\} \quad (3,25)$$

Für die Masse hat man

$$M(r) = 4\pi \int_0^r \varrho r^2 dr = -\frac{4\pi\mu P}{\Re L} \frac{1}{\alpha^3} \int_0^x y \ln y \xi^2 d\xi$$

Mit Hilfe von (3,12) ergibt sich sofort

$$M(r) = \frac{4\pi P\mu}{\Re L \alpha^3} \left(+ \frac{\xi^2}{y \ln y} \frac{dy}{d\xi} \right)_0^x \quad (3,25a)$$

und schliesslich wegen (3,14), (3,19)

$$M(r) = \frac{4\pi P\mu}{\Re L \alpha^3} \sqrt{24} \left[\Phi(\tau) - \Phi(\tau_Z) \right]^{3/2} e^{-\tau} \cdot \tau \quad (3,26)$$

Für ein $\tau \gg 1$ hat man hier

$$M(r) = \text{const} \times \frac{e^{\tau/2}}{\tau^2} \quad (3,27)$$

Endlich ist r zu erhalten aus

$$r = x \alpha^{-1} = x \sqrt{\frac{\Re^2 L^2}{4\pi G P \mu^2}} \quad (3,28)$$

Für die weitere Auswertung der *VFK* gehen wir über zur Frage der Bestimmung von P , L , μ . Besonders interessant werden natürlich Kugeln aus schwer verdampfenden Stoffen sein, die mit grossem Prozentsatz am Aufbau der Planeten beteiligt sind. Dies ist der Fall, wie oben (S. 177) angedeutet, etwa bei Eisen. Den Wert von μ wählen wir entsprechend zu $\mu = 57$; bekanntlich sind ja Metaldämpfe einatomig. Die Abhängigkeit der *VFK* von μ ist durch die Dichte ($\rho \sim \mu$), die Masse ($M \sim \mu^{-2}$) und den Radius ($r \sim \mu^{-1}$) dargestellt. Weiter ist die Masse $\sim P^{-1/2}$. Eine Unsicherheit in der Bestimmung von μ und P , die übrigens bei höherer Temperatur ausgeprägter ist als bei niedrigerer, wirkt sich also nicht stark aus.

Die Konstante L , im wesentlichen die Verdampfungswärme (vgl. 3,5, 3,6) hat dagegen einen sehr starken Einfluss, da sie im Exponenten steht. L ist bekanntlich, bei festem μ , eine mit wachsender Temperatur abnehmende Grösse; im kritischen Punkt ist sie sogar Null. Um uns über diese Temperaturabhängigkeit — die von μ vernachlässigen wir — ein Bild zu machen, sei nach den Critical Tables¹⁹⁾ der Dampfdruck von Zink und Kadmium angegeben:

$$^{10}\log p_{\text{Cd}} = -111 \frac{52,23}{T} - 1,203 \ ^{10}\log T + 12,107$$

$$^{10}\log p_{\text{Zn}} = -127 \frac{52,23}{T} - 1,203 \ ^{10}\log T + 12,184$$

p wird dabei in Tor gemessen.

Die Abhängigkeit ist also ziemlich stark, für Eisen dürfte sie etwas kleiner sein.

Gegenüber der Bedeutung von L durch Auftreten im Exponenten spielt sein Vorkommen in der Grösse α eine untergeordnete Rolle.

Es seien nun für einige Elemente die Grössen P und L angegeben¹⁹⁾:

Element	L	P
Kohlenstoff . . .	$6,49 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^9$
Eisen	$3,72 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^7$
Nickel	$3,72 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^7$
Silicium (fest) . .	$2,04 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^5$
Magnesium . . .	$3,13 \cdot 10^3$	$9,9 \cdot 10^{12}$

P ist so bestimmt, dass der Druck in Tor herauskommt.

Es werde noch kurz die Einwirkung der Beimischung von andern Stoffen auf die Grössenverhältnisse der VFK besprochen. Weil die Voraussetzung eines Phasengleichgewichtes das Vorhandensein von Kondensat in jedem Raumelement bedeutet, so nehmen wir von dieser Kondensatdichte, sowie der Trägergasdichte an, dass beide proportional der Dampfdichte sind, also

$$\varrho_{\text{Kond}} + \text{Träger} = \kappa \cdot \varrho$$

ist, und dass ihr Vorhandensein sich nur gravitations- und massenmässig auswirke. Dann bedeutet dies für α eine Multiplikation mit $(1 + \kappa)^{1/2}$, für die Masse eine solche mit $(1 + \kappa)^{-1/2}$, d. h. eine kleinere Kugel mit kleinerer Masse. Die VFK wird eben so stark verkleinert, dass auch die Vergrösserung der Dichte nicht hinreicht, um gleiche Masse wie ohne Beimischung zu erhalten. Überhaupt ist gerade die Frage der Beimischung anderer Stoffe ein Faktor, der uns veranlasst, die Massenbestimmung nur auf Zehnerpotenzen als zuständig anzusehen.

Man findet nun gemäss (3,28)

$$\alpha_{\text{Fe}} = 3,43 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}. \quad (3,29)$$

Für den in Gleichung (3,26) auftretenden Faktor

$$\mathfrak{M} = \frac{4 \pi P \mu}{\Re L \alpha^3} g \quad (3,30)$$

ergibt sich

$$\mathfrak{M}_{\text{Fe}} = 2,38 \cdot 10^{26} g. \quad (3,31)$$

Weiter bestehen folgende Relationen zwischen τ_Z und T_Z , der Mittelpunktstemperatur, gemäss (3,25):

T_Z^0	37200	18600	12400	9300	7400	6200	5300	4600	4100	3700
τ_Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Da wir für x und M eine Differenz $\{\Phi(\tau) - \Phi(\tau_Z)\}$ haben, so sehen wir unter Beachtung der Wertetabelle für $\Phi(\tau)$:

Wertetabelle

τ	$e^{-\tau}$	$\tau e^{-\tau}$	$\Phi(\tau)$
1	$3,68 \cdot 10^{-1}$	$3,68 \cdot 10^{-1}$	$-8,23 \cdot 10^{-1}$
1,35	2,59	3,49	0,00
2	1,35	2,70	1,26
3	$4,98 \cdot 10^{-2}$	1,50	3,24
4	1,83	$7,32 \cdot 10^{-2}$	5,98
5	$6,74 \cdot 10^{-3}$	3,38	$1,05 \cdot 10^1$
6	2,48	1,49	1,88
7	$9,12 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$	3,48
8	3,35	2,68	6,78
9	1,23	1,11	$1,38 \cdot 10^2$
10	$4,54 \cdot 10^{-5}$	$4,54 \cdot 10^{-4}$	2,90
11	1,67	1,84	6,28
12	$6,14 \cdot 10^{-6}$	$7,37 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^3$
13	2,26	2,94	3,17
14	$8,32 \cdot 10^{-7}$	1,16	7,29
15	3,06	$4,58 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^4$
16	1,13	1,81	3,97
17	$4,14 \cdot 10^{-8}$	$7,04 \cdot 10^{-7}$	$0,95 \cdot 10^5$
18	1,52	2,74	2,30
19	$5,60 \cdot 10^{-9}$	1,06	5,58
20	2,06	$4,12 \cdot 10^{-8}$	$1,35 \cdot 10^6$
21	$7,58 \cdot 10^{-10}$	1,59	3,32
22	2,79	$6,14 \cdot 10^{-9}$	$0,82 \cdot 10^7$
23	1,03	2,36	2,03
24	$3,78 \cdot 10^{-11}$	$9,08 \cdot 10^{-10}$	$0,50 \cdot 10^8$
25	1,39	3,48	1,26
26	$5,11 \cdot 10^{-12}$	1,33	3,16
27	1,88	$5,07 \cdot 10^{-11}$	$0,79 \cdot 10^9$
28	$6,91 \cdot 10^{-13}$	1,94	2,01
29	2,54	$7,37 \cdot 10^{-12}$	$0,50 \cdot 10^{10}$
30	$9,36 \cdot 10^{-14}$	2,81	1,28

Die Kugel ist nur sehr schwach durch die Zentraltemperatur beeinflusst, sowohl was die Masse wie was den Radius betrifft. Dabei ist natürlich ein genügend grosser Randwert von τ , d. h. genügend kleiner Randwert der Temperatur vorausgesetzt. Der Begriff „Randwert“, ebenso weiter unten derjenige der „Randtemperatur“, soll sich auf die äussersten Teile der VFK beziehen. Wir stellen also fest, dass die Zentraltemperatur einer sich verflüssigenden Gaskugel, sobald sie unterhalb der kritischen Temperatur liegt,

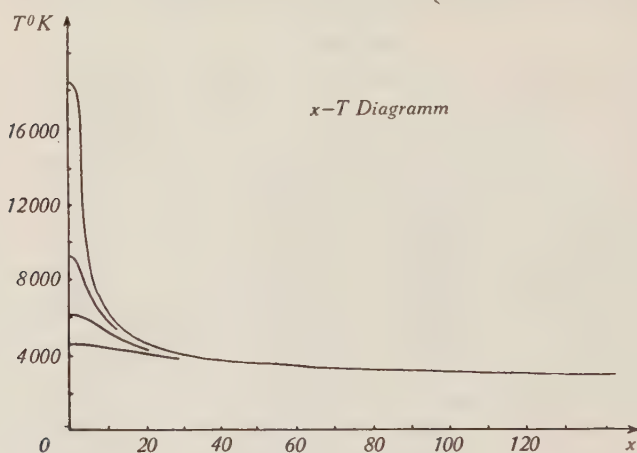


Fig. 2.

kein Hindernis für eine stabile VFK darstellt. Dies kommt, wie man am $x-T$ -Diagramm ersieht (Fig. 2), daher, dass in der Hauptsache die VFK nahezu isotherm ist und so der Einfluss der Zentraltemperatur unterdrückt wird; denn diese Fastisothermtemperatur ist weitgehend unabhängig von den zentralen Verhältnissen.

τ	x für $\tau_Z < 10$	$M \mathfrak{M}^{-1}$ für $\tau_Z < 10$
15	$3,19 \cdot 10^2$	$4,95 \cdot 10^1$
16	4,88	7,01
17	7,55	$1,01 \cdot 10^2$
18	$1,18 \cdot 10^3$	1,49
19	1,83	2,16
20	2,85	3,17
21	4,46	4,71
22	7,01	7,06
23	$1,10 \cdot 10^4$	$1,05 \cdot 10^3$
24	1,73	1,57

τ	x für $\tau_Z < 10$	$M \mathfrak{M}^{-1}$ für $\tau_Z < 10$
25	2,75	2,41
26	4,35	3,66
27	6,89	5,52
28	$1,10 \cdot 10^5$	8,62
29	1,73	$1,27 \cdot 10^4$
30	2,77	2,00

Ein interessantes Ergebnis bietet die Diskussion der Massen in Abhängigkeit von x und damit von τ bzw. T dar. Wir erhalten hier folgendes Bild (vgl. Tab. für $M \mathfrak{M}^{-1}$):

T°	r in cm	M in g
2320	$1,42 \cdot 10^{11}$	$1,67 \cdot 10^{28}$
2060	3,44	3,55
1860	8,31	7,55
1690	$2,04 \cdot 10^{12}$	$1,68 \cdot 10^{29}$
1550	5,05	3,74
1430	$1,27 \cdot 10^{13}$	8,71
1330	3,21	$2,05 \cdot 10^{30}$
1240	8,08	4,76

Man ersieht:

1. Die auftretenden Massen nehmen mit abnehmenden Randtemperaturen monoton zu.
2. Sie sind von der Grössenordnung der Planetenmassen, wenn wir dasjenige Temperaturgebiet als Rand annehmen, in dem der Schmelzpunkt von Eisen liegt; denn einmal sind die Planetenmassen folgende:

Merkur	$2,4 \cdot 10^{26}$ g	Jupiter	$1,9 \cdot 10^{30}$ g
Venus	$5,0 \cdot 10^{27}$ g	Saturn	$5,7 \cdot 10^{29}$ g
Erde	$6,0 \cdot 10^{27}$ g	Uranus	$9 \cdot 10^{28}$ g
Mars	$6,6 \cdot 10^{26}$ g	Neptun	$1 \cdot 10^{29}$ g

Andrerseits ist die Schmelztemperatur von Eisen ungefähr 1530° K.

Innerhalb der Fehlergrenzen treffen wir also auf das Richtige. Besonders gut stimmen die Massen der grössern Planeten. Die kleinen sind aber entweder in der Nähe der Sonne (Merkur) oder

in der Nähe von Jupiter (Mars), wo ja die Planetoiden schon lange die Verwunderung der Astronomen hervorgerufen haben, die gerade zwischen ihm und Mars liegen.

Man kann die Überlegung etwas feiner gestalten, wenn man die mittleren Dichten in Betracht zieht:

Venus . . .	0,94	Saturn . . .	0,12
Erde . . .	1,00	Uranus . . .	0,25
Jupiter . . .	0,24	Neptun . . .	0,24

Venus und Erde haben also eine vier- bis sechsmal grössere mittlere Dichte. Das Vorhandensein einer ausgedehnten Gasatmosphäre ist bei Jupiter und Saturn sehr wahrscheinlich. Diese die Gashülle konstituierenden, schwer verflüssigbaren Stoffe werden in der *VFK* verteilt gewesen sein. Teils als Trägergas, teils als zusätzlicher Massenfaktor, teils als nach aussen abschirmender Mantel haben sie vielleicht eine gewissermassen ruhige Ausbildung der *VFK* gewährleistet und sowohl die bei den angegebenen Randtemperaturen etwas instabilen Verhältnisse — Nähe anderer Planeten, rasch fortschreitende Kondensation — gesichert. Wo diese schirmende Hülle fehlte oder in nur geringem Masse vorhandene war, musste der Aufbau schon bei höheren Temperaturen, also näher beim Zentrum, gestört und durch diesen „Abschneideprozess“ die Masse kleiner werden.

In bezug auf die räumliche Ausdehnung lässt sich folgendes erkennen: Bei einer Masse von $\sim 10^{30}$ g ergibt sich ein Radius von $\sim 10^{13}$ cm. Berechnen wir aus der für Polytropen gültigen Gleichung (2,18) den Radius für $M = 10^{30}$ g, $T_z = 10^{40}$, $\mu \sim 50$, so ergibt für $0 \leq n \leq 4$

$$r \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}$$

Es ist dabei zu bedenken, dass die Ausdehnung der *VFK* eher zu gross berechnet wurde, sowohl weil für L die obere Grenze genommen wurde, als auch wieder der Trägergaseinfluss zu berücksichtigen ist.

Man versteht von hier aus ebenfalls, warum in Sonnennähe keine grossen Planeten stehen. Wenn nämlich die Sonnenmasse zu 10^{33} g angenommen wird, die Masse eines Planeten zu 10^{29} g und sein Radius im Zustand der *VFK* z. B. zu 10^{12} cm, so ergibt eine leicht durchführbare Abschätzung für die Minimaldistanz Sonne-Planet, damit eine geschlossene, d. h. von der Sonne nur in zweiter Näherung gestörte Kugel möglich ist, den Wert von 10^9 km. Die äussersten Planeten — von Pluto wird abgesehen — haben auch

tatsächlich eine Masse von 10^{29} g. Ihre Ähnlichkeit lässt sich auf Grund der ungestörten Ausbildung einer *VFK* plausibel machen.

Aus dem eben angezogenen ist auch zu schliessen, dass, wenn überhaupt die Verflüssigung nach KELVIN erfolgte, dies dann zu einer Zeit geschah, in der die Planeten bereits separates Dasein hatten und nicht mehr in einem Mutternebel mit vergleichbarer Gesamtmasse eingebettet lagen. Der relativ am besten mit den vorangegangenen Ausführungen vereinbare Ursprungstyp ist eine Gaskugel. Wie diese entstanden ist, bildet eine andere Frage. Die Rotationsgeschwindigkeit darf allerdings im Dampfzustand nicht zu gross sein; infolge des Erhaltungssatzes des Drehimpulses lässt sich das auch widerspruchsfrei in das Ganze einfügen (vgl. NÖLKE¹⁶), S. 53). Für die Dichte hat man nach (3,25)

$$\varrho = 0,76 \tau e^{-\tau} \text{ g cm}^{-3} \quad (3,32)$$

und für den Druck, ebenfalls nach (3,25):

$$p = 4,13 \cdot 10^{10} e^{-\tau} \text{ Dyn cm}^{-2} \quad (3,33)$$

Die weitgehende Unabhängigkeit der Grössen- und Massenverhältnisse der *VFK* von der Zentraltemperatur begründet eine für die Anwendung auf reale Sachverhalte günstige Tatsache. Oben (S. 181) wurde ja die Temperaturveränderlichkeit der Konstante L aus (3,5) festgestellt. Aber gerade diejenigen Temperaturgebiete, die für den Aufbau der *VFK* massgebend sind, fallen in das Intervall 1000—3000°, also erstens in einen relativ kleinen Bereich und zweitens in einen, wo L experimentell bestimmt ist. Der starken Auswirkung einer Unsicherheit im Werte von L wird so weitgehend entgegengewirkt. Wir erkennen weiter, aus gleichen Gründen, dass auch die Anwendung des idealen Gasgesetzes auf den in Nähe der Kondensationstemperatur befindlichen Dampf die Resultate der Berechnung nicht zu sehr fälschen wird. Die Dampfdichte ϱ der *VFK* ist ja, bis aufs Zentrum, klein. Frappant ist die Wirkung der Veränderlichkeit der sog. spezifischen Wärme eines Dampfes gemäss den Überlegungen von CLAUSIUS. EMDEN hat in seinem einschlägigen Buch⁶) dieser Tatsache einen kurzen Abschnitt gewidmet (S. 395), der sehr anschaulich die Sachlage skizziert und deshalb hier auszugsweise angeführt werden soll. Er schreibt:

„Wird ein Volum gesättigten Dampfes adiabatisch komprimiert, so wirken während dieser Veränderung zwei Umstände gegeneinander. Die Volumverminderung an sich hat Kondensation zur Folge, die Temperaturerhöhung an sich wird überhitzen und

weitere Dampfaufnahme ermöglichen. Soll dabei der Dampf einen thermodynamischen Weg zurücklegen derart, dass er stets gerade gesättigt bleibt, so muss, wenn die Volumverminderung die Temperaturerhöhung ΔT überwiegt, zur Verhütung der Kondensation ein bestimmtes Wärmequantum ΔQ zugeführt, im Falle die Temperaturerhöhung überwiegt, ein bestimmtes Wärmequantum ΔQ entzogen werden. Dieses Verhältnis $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$, die Wärmekapazität des Dampfes auf diesem bestimmten Weg, kurz als „Wärmekapazität des gesättigten Dampfes“ bekannt, kann ≥ 0 sein“.

„Würde die Erdatmosphäre ausschliesslich aus Wasserdampf bestehen, so können aufsteigende Strömungen zu Wolkenbildung führen. In einer Erdatmosphäre aus Dampf des Äthyläthers, dessen Wärmekapazität > 0 ist, wurden aufsteigende Ströme überhitzten Dampf liefern; eine Wolkenbildung könnte nur durch absteigende Ströme eintreten, falls in der Höhe die Dämpfe, etwa durch Wärmeausstrahlung, ihren Entropiegehalt vermindert hätten. In diesen beiden Atmosphären würden sich viele meteorologische Vorgänge mit entgegengesetztem Vorzeichen abspielen. In einer geeignet aus Äther- und Wasserdampf gemischten Atmosphäre brauchten weder auf- noch absteigende Ströme zu Wolkenbildung zu führen.“

Genauer handelt es sich um folgendes²⁰⁾:

Die spezifische Wärme γ eines Gemisches von ξ Gramm Dampf und $(1 - \xi)$ Gramm Flüssigkeit ist

$$\gamma = (1 - \xi)c_p + \xi h;$$

c_p ist die spezifische Wärme der Flüssigkeit bei konstantem Druck, h diejenige des Dampfes. Und für h gilt nun die Gleichung

$$h = c_p + \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda}{T}$$

so dass γ in der Tat ≥ 0 sein kann, negativ insbesondere für kleine T . Der Umschlagpunkt T_0 von γ ist für ein $\xi \sim 1$, wie es bei der FK angenommen wurde, gegeben durch $\left(\frac{d\lambda}{dT} = 0\right)$:

$$T_0 \sim \frac{\lambda}{c_p}$$

Unterhalb T_0 ist $\gamma_{\xi \sim 1} < 0$. Aufsteigende Ströme ergeben also Kondensation für ein $T < T_0$.

Für Eisen ist $\lambda = 1,3 \cdot 10^3$ cal/g, $c_p \sim 0,2$ cal/g grad²¹⁾, also

$$T_0 \sim 8 \cdot 10^3$$

Im weitaus grössten Teil der FK erleiden also nur aufsteigende Gasmassen Kondensation, wie es auch vorher angenommen wurde.

Aus Gründen der Kuriosität und zur Erhellung einer bekannten Regel sei schliesslich die Masse einer aus Wasserdampf bestehenden VFK mit einer Zentraltemperatur $T_Z \sim 500^\circ \text{K}$ und Randtemperatur $T_R \sim 300^\circ \text{K}$ angegeben. Für die Konstanten P und L werden die Werte gewählt:

$$P = 1,59 \cdot 10^{12} \text{ cgs}; \quad L = 5,29 \cdot 10^{30}$$

Man erhält

$$M_{\text{H}_2\text{O}} \sim 4 \cdot 10^{27} \text{ g}$$

Der Unterschied ist nicht gross, aber die Fähigkeit von Eisen, grössere Massen zu bilden, tritt doch deutlich hervor. Die Randtemperatur wurde auch hier in der Nähe des Schmelzpunktes genommen. Dass die Kugeln nicht stark voneinander abweichen beruht auf der angenäherten Gleichheit von τ_{Eisen} und $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ für phasenmässig äquivalente Temperaturen. Es macht sich hier das Theorem der übereinstimmenden Zustände und im speziellen die Regel von PICTET-TROUTON bemerkbar.

IV. Ergänzende Schlussbemerkungen

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung der FK (3,12) lautete:

$$\Phi(\tau) = \frac{A}{x} + \frac{x^2}{6} - B$$

Wenn man nun beachtet, dass für $\Phi(\tau)$ die Relationen gelten

$$\left. \begin{aligned} -\Phi(\tau) &= O\left(\frac{1}{\tau}\right) \text{ für } \tau \rightarrow 0 \\ \Phi(\tau) &= O\left(\frac{e^\tau}{\tau^2}\right) \text{ für } \tau \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad (4,1)$$

so erhält man folgende Aussagen:

1. Wenn B bei festem A wächst, so herrschen im gleichen Abstand x vom Mittelpunkt höhere Hitzegrade.
2. Bei festem B nimmt mit wachsendem A die Temperatur ab, bei $A = 0$ tritt die VFK auf.
3. Für $A \neq 0$ existiert keine im Zentrum physikalisch realisierbare Lösung. Für $A < 0$ wird dort die Temperatur unendlich, für $A > 0$ hat man ein Temperatur- und damit Druckmaximum im Abstand

$$x_m = \sqrt[3]{3A} \quad (4,2)$$

Der Druck nimmt von hier an nach innen wieder ab.

Die Bemerkung, dass um einen andersgearteten Kern — etwa polytroper oder flüssiger Natur — sich eine FK -Schale anfügen lässt, führt uns weiter²²⁾. Dabei ist die Bestimmung der Grenzflächenverhältnisse Kern- FK -Schale verschieden je nach Kernart. Haben wir ein gasförmiges Zentrum, so werden wir vor allem Druckgleichheit an der Grenzfläche verlangen. Dadurch ist allerdings bloss eine dynamische Stabilität erreicht, dagegen nicht eine thermische. Je nachdem nämlich der Randdruck des Kerns grösser oder kleiner ist als der Dampfdruck bei der betreffenden Grenztemperatur, muss die FK -Schale an der Innenseite eine höhere oder tiefere Temperatur haben als der Kern. Natürlich ist realiter eine Übergangsschicht vorhanden, die eigentliche „Verflüssigungszone“. Dazu kommt die Bedingung, dass die Schwerebeschleunigung beim Übergang von Kern zu FK -Schale sich stetig ändere. Dies führt, wie man mit Hilfe von (3,1), (3,10), (3,11), (3,14) und (3,28) ersieht, zu folgender Gleichung für die Konstante A

$$A = \frac{x_0^3}{3} \left(1 - \frac{\bar{\varrho}_k}{\varrho_0} \right) \quad (4,3)$$

Dabei bedeuten x_0, ϱ_0 die der Grenzfläche entsprechenden Werte von x und ϱ in der FK -Schale; $\bar{\varrho}_k$ ist die mittlere Kerndichte. Man erkennt:

Es sind Lösungen mit $A > 0$ zu erwarten. Für diese ist

$$3A \leq x_0^3$$

Das ist wichtig. Denn das Maximum der Temperatur liegt ja bei Lösungen mit $A > 0$ an der Stelle

$$x_m = \sqrt[3]{3A} \leq x_0,$$

also nicht innerhalb der FK -Schale, und ist somit unschädlich.

Als zweite Bedingung bei flüssigem Kern wird man, um eine Vergrösserung desselben zu sichern, d. h. seine Verdampfung zu verhindern, verlangen, dass die Randtemperatur höchstens gleich der angrenzenden FK -Temperatur sei. Das ergibt eine Ungleichung für die Konstante B .

Die beiden Konstanten sind also bei gasförmigem Kern vollständig festgelegt, bei flüssigem im Variationsbereich eingeengt. Für die Masse der Gesamtkugel findet man analog wie in (3,25a) die Beziehung:

$$M = M_0 + \mathfrak{M} \left[\frac{\xi^2}{y \ln y} \frac{dy}{u \xi} \right]_{x_0}^x \quad (4,4)$$

wo M_0 = Kernmasse, M = Gesamtmasse.

Wenn konstante Totalmasse vorausgesetzt wird, und sich x_0 sowie τ_0 ($\tau_0 =$ Wert von τ an der Grenzfläche) ändern, so ist dies auch bei x_R sowie τ_R der Fall, wo etwa x_R den Radius derjenigen Kugel bedeutet, innerhalb welcher M enthalten ist. Allein x_0 und τ_0 selbst stehen in Beziehung zueinander, etwa gemäss einer Emdenpolytremen. Dadurch wird eine allgemeine Diskussion dieses Radius x_R von der speziellen Kernstruktur abhängig gemacht.

Eine wichtige Frage ist die nach der thermischen Stabilität der Temperaturverteilung in Abhängigkeit vom Radius. Hier ergibt sich für das Verhältnis ε von wirklichem, d. h. VFK -Temperaturgradient, zu adiabatischem

$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{dT}{dr}\right)_{VFK}}{\left(\frac{dT}{dr}\right)_{ad}} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{1}{\tau} \quad (4,5)^*$$

$\kappa =$ Verhältnis der spez. Wärmen.

Für $\varepsilon > 1$ herrscht bekanntlich Instabilität: ein spontan sich nach „oben“ in Bewegung setzendes Gaselement steigt weiter.

Man erkennt, dass für

$$\tau > \frac{\kappa}{\kappa - 1}$$

Stabilität vorhanden ist. Bei Berücksichtigung der bekannten Werte von κ ergibt dies die Aussage, dass nur der zentrale Teil der VFK Konvektionsströmungen zulässt. Diese Bemerkungen basieren allerdings auf dem trockenadiabatischen Gradienten. Da die feuchtadiabatischen — mit reversibel und irreversibel feuchtadiabatischem Gradient als Extremfällen (vgl. S. 175) — immer

*) Beweis: Für einen adiabatichen Vorgang ist

$$T = \text{const} \cdot p^{1 - \frac{1}{\kappa}}$$

oder, mit (3,1) und

$$p = \frac{\Re}{\mu} \varrho T,$$

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{ad} = -\frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{\mu}{\Re} g = -\frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{\mu}{\Re} \alpha^2 \mathfrak{M} G \frac{[M \mathfrak{M}^{-1}]}{x^2}$$

Anderseits ist infolge (3,18) und (3,20), (3,25)

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{VFK} = -\frac{\alpha L}{3} x e^{-\tau}$$

woraus sofort ε folgt wegen (3,19), (3,26) •

kleiner sind, so muss damit gerechnet werden, dass noch in weiteren Gebieten der *VFK* Instabilität vorhanden ist. Aber diese Instabilität ist letztlich begründet in der Kondensationswärme des in aufsteigenden Strömen verflüssigten Dampfes: diese aufsteigenden Dampfmassen bleiben gesättigt und entsprechen also immer noch den Annahmen über die Konstitution der *VFK*; die Erhaltung der letzteren ist damit gesichert.

Eine Schwierigkeit bedeutet die Tatsache, dass die *VFK* nicht endlich ist. Sie lässt sich wohl beheben durch folgende überschlägige Rechnung: Erstens kann man die durch Überschreiten einer hyperbolischen Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2 G M_r}{r}}$$

pro Jahr von der Masse M_r innerhalb der Kugel mit Radius r verlorene Teilmasse bestimmen²³⁾. Für eine *VFK* mit $M_r = 1,68 \cdot 10^{29} \text{ g}$ und $r = 2,04 \cdot 10^{12} \text{ cm}$ ist die Randtemperatur 1690° . Sie bestehe aus Eisen mit $\mu = 57$. Dann beträgt der Massenverlust

$$\Delta M \sim 5 \cdot 10^{27} \text{ g/Jahr}$$

Ermittelt man andererseits die zur Abstrahlung der gesamten Verdampfungswärme $M \cdot \lambda$ bei der angegebenen Randtemperatur von 1690° K nötige Zeit t^* , so erhält man

$$t \sim \frac{1}{2} \text{ Jahr}$$

Diese Zeit — sie wird natürlich nur grössenordnungsmässig stimmen — ist sehr kurz. Der Massenverlust im *VFK*-Stadium wird dadurch in erträglichen Schranken gehalten.

Auffällig sind weiter die infolge der Fastisothermstruktur auch in äusseren Schichten auftretenden Hitzegrade. Sie lassen eine Entgasung der Materie verständlich erscheinen. Dass gerade die Wahl des Schmelzpunktes von Eisen als Randtemperatur die richtigen Grössenordnungen der Massen ergibt, ist wohl zufälliger Natur; denn hier ist dann auch die Ausdehnung gross genug — von der Grössenordnung der heutigen Planetenabstände —, um die Störungen durch Nachbarmassen übermächtig werden zu lassen.

*) Gemäss der Beziehung

$$t = \frac{M \lambda}{4 \pi r^2 \sigma T_e^4}$$

Mit σ = Stefan'sche Konstante $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ cgs grad}^{-4}$, $T_e^4 = 2 T^4$ 24).

Die Möglichkeit einer stetigen Reihenfolge stabiler FK -Schalen mit wachsendem Ausmass, als Hülle eines gasförmigen bzw. flüssigen Kerns, lässt erkennen, dass die in diesen Ausführungen diskutierten Anschauungen eine zumindest dynamisch stabile Entwicklung der Kondensation einer Gaskugel aufzeigen. Indem die Tropfen — es sei hier festgestellt, dass das nur als rohe Umschreibung zu werten ist*) — immer näher ans Zentrum gelangen können, ist damit auch ein Vordringen der FK -Region gegen den Mittelpunkt hin verbunden, bis schliesslich die VFK entsteht. Da diese für die zentralen Teile kaum mehr zuständig, sie andererseits weitgehend unabhängig von den dortigen Verhältnissen ist, so soll über die Vorgänge im Zentrum bei der Kondensation einer Gaskugel nichts weiter ausgesagt werden. Nur sei darauf aufmerksam gemacht, dass der Kern mit seiner kleinen Masse gemäss den in Abschnitt II gemachten Überlegungen sich direkt verflüssigen kann. Die in ihm vorhandenen extremen Bedingungen machen das nur wahrscheinlicher.

Eine Synthese der beiden Möglichkeiten zur Kondensation wird das Richtige treffen:

Zuerst einmal erfolgt Verflüssigung von aussen bis in die Nähe des Zentrums, dann besorgt eine direkte den Rest. Es bildet sich ein flüssiger Kern, der mit weiterschreitender Abkühlung sukzessive wächst bis zu seiner vollen durch die Masse M bestimmten Grösse. Im Leben eines Planeten bedeutet die Verflüssigung eine nur kurz dauernde, aber wichtige Episode.

Die vorliegende Arbeit ist unter Leitung von Herrn Professor A. MERCIER entstanden, dem ich für fördernde Diskussionen bestens danke.

Seminar für theoretische Physik der Universität Bern.

Literaturverzeichnis

- 1) EDDINGTON-V. D. PAHLEN, Der innere Aufbau der Sterne, Springer 1928, S. 499.
- 2) KUHN-RITTMANN, Geol. Rundschau XXXII, 215 (1941).
- 3) A. MERCIER, Arch. de Genève XX, 31 (1938).
- 4) loc. cit.³⁾, S. 54.
- 5) loc. cit.³⁾, S. 56.
- 6) R. EMDEN, Gaskugeln, Teubner 1907.
- 7) R. EMDEN, Thermodynamik der Himmelskörper, Encycl. Math. Wiss. VI, 2, 24.
- 8) loc. cit.¹⁾, Kap. IV.
- 9) loc. cit.³⁾, S. 42.
- 10) loc. cit.¹⁾, S. 145.

*) Ein typischer „Nebelregen“ dürfte ein besseres Bild sein.

- ¹¹⁾ VÉRONNET, Comptes R. **165**, 1055 (1917) und Comptes R. **166**, 109, 286 (1917).
¹²⁾ Vgl. etwa KOSCHMIEDER, Dynamische Meteorologie, AVG., (1941).
¹³⁾ Etwa FINDEISEN, Beiträge zur Physik d. freien Atmosphäre **25** (1939).
¹⁴⁾ loc. cit.¹²⁾, § 18.
¹⁵⁾ KELVIN-TAIT, Treat on Nat. Philosophy II, 482 (1923).
¹⁶⁾ F. NÖLKE, Die Entwicklung des Sonnensystems und der Erde, Hdbuch d. Geophysik I, 9 (1931); insbesondere § 26, S. 65. Dort ist auch noch weitere Literatur angegeben.
¹⁷⁾ v. HEVESY, Hdbuch d. Geophysik II, 1090 (1933). — RUSSELL, Astroph. Journ., **70**, 11 (1929).
¹⁸⁾ loc. cit.⁷⁾, S. 414.
¹⁹⁾ Critical Tables III, 205 (1928).
²⁰⁾ Vgl. etwa C. SCHÄFER, Theoretische Physik II, § 50.
²¹⁾ ESPE-KNOLL, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Springer 1936, S. 59.
²²⁾ Vgl.⁶⁾, Kap. XIII.
²³⁾ Vgl. ⁶⁾, S. 271, oder ⁷⁾, S. 427.
²⁴⁾ Vgl. ¹⁾, S. 403.
-

Mécanique fonctionnelle

par E. C. G. Stueckelberg.

(27. I. 1945.)

Résumé. — Les théories de l'électron classique, proposées par DIRAC*) et par l'auteur*) d'une part, et la théorie des grandeurs observables associées aux particules élémentaires, proposée par HEISENBERG*) d'autre part, permettent d'établir une *mécanique fonctionnelle*. Dans la forme classique (= non quantifiée), les forces sont des fonctionnelles de l'histoire, donnant un formalisme canonique. Celui-ci permet de traduire cette mécanique en théorie quantifiée. Pour caractériser un problème par une matrice S , on doit faire appel à deux principes de correspondance (P.C.). L'un est le P.C. habituel, où l'on passe à la limite $\hbar \rightarrow 0$ ou $N \rightarrow \infty$ (N = nombre d'AVOGADRO). L'autre P.C. considère la limite (de la théorie classique ou quantique) pour les vitesses $v = \frac{p}{m}$ infiniment petites (comparées à $c=1$) ou pour un certain temps fondamental $\tau_0 = \lambda_0/c$ tendant vers zéro. Les forces deviennent, dans cette limite, les forces de la mécanique rationnelle.

Cette mécanique permet ainsi de traiter tous les problèmes**) de la physique atomique (collisions, radiation, etc.), y compris ceux de la théorie des états stationnaires qu'on rencontre dans des systèmes formés de particules élémentaires.

§ 1. — Mécanique fonctionnelle et mécanique rationnelle.

Par *histoire*, nous comprenons $2n$ fonctions $F(t), G(t), \dots$, qui nous indiquent les valeurs de $2n$ grandeurs observables F, G, \dots pour toute époque t .

Par *mécanique*, nous entendons $2n$ fonctions $\hat{F}(t+T; F, G, \dots)$ ($-T$), $\hat{G} \dots$ des $2n+1$ variables $t+T, F(-T), G(-T), \dots$. Elles représentent: la durée $t+T$ (qui s'est écoulée entre l'époque *quelconque* t et une époque *initiale* $t = -T$) et les $2n$ valeurs $F(-T), \dots$ initiales des observables. Les lois de la mécanique s'expriment par les $2n$ équations (*fonctions historiques*)

$$F(t) = \hat{F}_0(t+T, F, G, \dots) (-T) \quad (1.1)$$

Les $2n$ fonctions $\partial_t \hat{F}, \dots$ en

$$\dot{F}(t) = \partial_t \hat{F}(t+T, F, G, \dots) (-T), \dot{G}(t) = \dots \quad (1.2)$$

sont appelées les *forces*. Soit

$$\ddot{F}(t) = \partial_t^2 \hat{F}(t+T, F, G, \dots) (-T) \quad (1.3)$$

*) Pour la bibliographie, voir STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **18**, 21 (1945) (réf. III). (Les deux publications antérieures sur l'électron ponctuel sont citées par I et II).

**) A l'exclusion de la „catastrophe infrarouge“ en électrodynamique.

une deuxième dérivée. Alors il est toujours possible d'éliminer en (1,2) les $2n+1$ grandeurs $t+T, F(-T), G(-T), \dots$ par les $2n+1$ éq. (1,1) et (1,3)*. On obtient ainsi $2n$ éq.

$$\dot{F}(t) = f_0(F, G, \dots, \ddot{F})(t), \quad \ddot{G} = g_0(F, G, \dots, \ddot{F})(t), \dots \quad (1,4)$$

dans lesquelles les forces f_0, \dots à l'instant t sont des *fonctions* des $2n$ observables F, G, \dots à ce même instant, et de la deuxième dérivée \ddot{F} d'une (ou de plusieurs**) d'entre elles.

Dans certains cas particuliers, l'élimination des $2n$ grandeurs $F(-T), \dots$ en (1,2) à l'aide de (1,1) donne déjà des forces

$$\dot{F}(t) = f_{00}(F, G, \dots)(t), \quad \dot{G} = g_{00}(F, G, \dots)(t), \dots \quad (1,5)$$

indépendantes de $t+T$. Une mécanique (1,1) réductible à (1,5) est appelée *mécanique rationnelle*; c'est un cas particulier de la mécanique générale (1,4) qui est une *mécanique fonctionnelle*. Dans ce cas, général, la force (1,4) à l'instant t , ne peut pas être donnée comme *fonction de la constellation* $F(t), G(t), \dots$ des observables, mais elle dépend, non seulement de cette constellation, mais encore implicitement de l'histoire contenue en $F(t)$. Une élimination à l'aide de plusieurs ou même de toutes les dérivées supérieures $\ddot{F}, \ddot{F}, \dots$ donne à (1,4) une forme *explicitement fonctionnelle***).

$$\dot{F}(t) = f_0[F(\tau), G(\tau), \dots], \quad \dot{G}(t) = \dots \quad (1,6)$$

($f_0[\dots]$ est une fonctionnelle des $2n$ fonctions historiques). Dans certains cas (1,6) permet un développement

$$\begin{aligned} \dot{F}(t) = & f_{00}(F, G, \dots)(t) + \lambda_0 f_{01}(F, G, \dots, \ddot{F}, \ddot{G}, \dots) \\ & + \lambda_0^2 f_{02}(F, G, \dots, F, G, \dots, \ddot{F}, \ddot{G}, \dots) + \dots \end{aligned} \quad (1,7)**$$

en termes d'un paramètre λ_0^{***} , tel que pour des « mouvements lents » ($\dot{F}/\dot{F} \ll \lambda_0^{-1}$) la partie fonctionnelle de la force ($f_{0i>0}$) peut être traitée comme une perturbation.

La différence entre la mécanique fonctionnelle (traduite par ex. en (1,4)) et le cas particulier de la mécanique rationnelle (réduite à (1,5)) est fondamentale:

En effet l'*intégrale générale de la mécanique rationnelle* (1,5) est identique à l'histoire (1,1) exprimée en termes des $2n$ valeurs ini-

*) En général, une seule équation (1,3) ne suffit pas pour éliminer $t+T$ de toutes les forces. Alors on doit avoir recours aux $\ddot{G} = \partial_t^2 \hat{G}, \dots$

**) La fonctionnelle peut aussi être écrite en termes des

$$\overset{(-1)}{F}(t) = \int_{-T}^t dt' F(t'), \quad \overset{(-2)}{F} = \dots$$

***) Nous posons $c = 1$.

tiales $F(-T) \dots$. Comme époque initiale $-T$, n'importe quelle époque $t = -T$ peut être choisie. La connaissance des $2n$ fonctions de force (1,5) est donc équivalente à la connaissance des $2n$ fonctions historiques.

Par contre l'intégrale générale du système fonctionnel (1,4) ne peut être donnée que dans la forme :

$$F(t) = \hat{\hat{F}}(t+T; \ddot{F}(-T+\tau; F, G, \dots), G(t) = \dots \quad (1,8)$$

Elle dépend donc des valeurs $F(-T)$ prises à l'époque initiale, et en plus de $\ddot{F}(-T+\tau)$ pris à une certaine époque $-T+\tau$ ($-T+\tau$ ne peut être identifié avec $-T$ [c.-à-d. $\tau = 0$] que si $\ddot{F}(-T)$ n'est pas identiquement nul). Ce n'est alors qu'après avoir déterminé

$$\ddot{F}(-T+\tau) = \partial_\tau^2 \hat{F}(\tau; F, G, \dots)(-T) \quad (1,9)$$

pour cette époque $-T+\tau$ que la substitution de (1,9) en (1,8) nous redonne la mécanique (1,1).

La connaissance des $2n$ fonctionnelles de force (1,4) ou (1,6) n'est donc pas équivalente à la connaissance des $2n$ fonctions historiques. Il faut une (ou plusieurs, si les G interviennent) condition supplémentaire. Nous verrons plus tard qu'il existe un choix particulier des variables (§ 2) pour lesquelles les conditions supplémentaires sont

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \dot{F}(+T) = \lim_{T \rightarrow \infty} \dot{G}(+T) = \dots = 0 \quad (1,10)$$

si l'époque initiale est choisie à $\lim(-T) \rightarrow -\infty$. Les équations fonctionnelles (1,6), les conditions initiales et les conditions finales (1,10) sont alors équivalentes à l'histoire (1,1).

Si le développement (1,7) est possible, un premier principe de correspondance entre mécanique fonctionnelle et mécanique rationnelle peut être énoncé :

Une mécanique fonctionnelle ((1,6) et (1,10)) correspond à une mécanique rationnelle (1,5) si, dans la limite $\lambda_0 \rightarrow 0$, la relation

$$\lim_{\lambda_0 \rightarrow 0} f_0[F(t'), G(t'), \dots](t) \rightarrow f_{00}(F, G, \dots)(t) \quad (1,11)$$

existe entre la force fonctionnelle $f_0[\dots]$ et la fonction de force $f_{00}(\dots)$.

§ 2. — Mécanique quasipériodique et mécanique asymptotique.

Nous appellerons *système élémentaire* un système dont l'histoire est *quasipériodique*

$$F(t) = \Re \left(\sum_{\nu_1=1}^{\nu_1=\infty} \dots \sum_{\nu_n=1}^{\nu_n=\infty} F_{\nu_1 \dots \nu_n} \exp \left(-i t \sum_1^n \nu_i \omega_i \right) \right), G(t) = \dots \quad (2,1)$$

Un cas particulier se présente, si quelques-uns des ω_i tendent vers zéro. Alors il existe, parmi les $2n$ observables $F(t)$, $G(t)$, ... des observables $Z_i(t)$ du type

$$Y_i(t) = Y_i(0) + V_i(0)t; \quad V_i(t) = \dot{V}_i(0) \quad (2,2)$$

$V_i(0)$ a pris la place des ω_i . Il y a au minimum 2×3 de ces observables (= endroit et vitesse du centre de gravité). Comme les constantes en (2,2), les $F_{v_1 \dots}$ et ω_i en (2,1) sont des fonctions des *valeurs initiales* $F(0)$, $G(0)$, ... (pour $t = 0$).

Nous appellerons *système non élémentaire un système apériodique*, par exemple :

$$F(t) - F(-T) \frac{e^{-\omega t} - e^{+\omega t}}{e^{-\omega t} + e^{+\omega t}}. \quad (2,3)$$

L'observable $F(t)$ passe de sa valeur initiale $F(-T)$ à une valeur finale $F(+T) = -F(-T)$. Les deux époques $\pm T$ sont en général $\pm \infty$. Le résultat asymptotique de l'histoire d'un tel système

$$F(+T) = \hat{F}(F(-T), G(-T), \dots) = \hat{F}(F, G, \dots)(-T) \quad (2,4)$$

portera le nom de *mécanique asymptotique*. Il représente le cas limite de (1,1) où F devient indépendant de $t + T = 2T$ pour $T \rightarrow \infty$.

Nous allons démontrer que, pour tout système élémentaire, il existe une Hamiltonienne $H(t) = H(\hat{p}(t), \hat{q}(t))$ fonction de $2n$ variables les canoniques $\hat{p}_i(t)$ et $\hat{q}_i(t)$ telle que, pour les observables $F(t)$, $G(t)$, ..., les relations

$$F(t) = F(t, \hat{p}_1(t), \dots, \hat{q}_n(t)), \quad \dot{F}(t) = \partial_t F(t) + \{H(t), F(t)\} \quad (2,4)$$

soient vérifiées. Mais le H n'est pas uniquement déterminé par (2,1) et (2,2). Ce n'est que la condition supplémentaire de la *covariance relativiste* qui détermine le H (à une constante près): Si $\bar{x}^\alpha = x^\alpha + \delta\tau^\alpha$ est la transformée de x^α , cette condition demande que la transformée \bar{F} de F s'exprime par

$$\bar{F} - F = \delta F = -\{P_\alpha \delta\tau^\alpha, F\} \quad (2,5)$$

avec $H = P^4$ et $\delta\tau^4 = \delta t$. P_α doit être un quadrivecteur. En général, le procédé suivant permet de trouver un H : Avec $F_{v_1 \dots} = |F_{v_1 \dots}| \exp(+i \sum v_i \varphi_i)$, on introduit $2n$ fonctions des $F(0)$, $G(0)$... les ω_i et les $\varphi_i = \varphi_i(F(0), \dots)$. Alors, on définit n variables w_i (ou \hat{q}_i pour (2,2)) par

$$w_i = \varphi_i + \omega_i t \quad (\text{ou } \hat{q}_i = Z_i(0) + V_i t). \quad (2,6)$$

Ensuite, on cherche n fonctions $J_i(F(0), \dots)$ (ou $\hat{p}_i = \hat{p}_i(F(0), \dots)$) telles que

$$\omega_i = \frac{\partial H(J_1 \dots J_n)}{\partial J_i} \quad \left(\text{ou } V_i = \frac{\partial H(\dots \hat{p}_i \dots)}{\partial \hat{p}_i} \right). \quad (2,7)$$

Il est toujours possible de trouver de ces fonctions J_i et w_i . Les $2n$ fonctions J_i et φ_i permettent d'éliminer les $F(0) \dots$ en $F_{r_1} \dots$. On trouve alors, avec (2,4), la même relation pour F qu'on obtenait en différentiant F en (4,1) par rapport à t .

Nous donnons quelques exemples :

1. Particule élémentaire sans spin.

Position Y_i et vitesse V_i en (2,1) sont les 6 observables ($i = 1$ à 3). En vertu de $Y_i = \hat{q}_i$, la variable conjuguée doit être $\hat{p}_i = P_i$ pour que (2,5) soit vérifiée. La forme quadrvectorielle demande que $|\vec{P}|^2 - H^2 = P_\alpha P^\alpha = -m^2$ soit un scalaire. Donc on a, à cette constante (et au signe \pm) près

$$H = \pm \sqrt{m^2 + \hat{p}_i \hat{p}^i}; \quad V^i = \frac{\partial H}{\partial \hat{p}_i} = \frac{\hat{p}^i}{H}. \quad (2,8)$$

2. Système planétaire.

Si, en plus de la coordonnée du centre de gravité (Y_i en (2,2)), le système possède des points remarquables (μ) à coordonnées $y_i^{(\mu)} = Y_i + r_i^{(\mu)}(t)$ et $\dot{r}_i^{(\mu)}(t)$ sont des variables intérieures pour lesquelles (2,1) est valable. Prenons le cas le plus simple où on n'a qu'un seul r_i et une seule période $\omega_i = \omega'$. Alors (2,1) devient $r_i = \text{Re}(-i\omega')^{-1} a_i^{(s)} \exp(-\omega' t)$ et H ne peut dépendre des J_i que par l'intermédiaire de m^2 . Le seul scalaire qu'on puisse former à partir des $a_i^{(s)}$ est $a_\alpha^{(s)} a^{(s)\alpha}$. L'invariance nous a obligés à compléter $a^{(s)i}$ par un $a^{(s)4}$ (et $r^i(t)$ par un $r^4(t)$).

Or, avec un $J = \hbar a_\alpha^{(s)*} a^{(s)\alpha} = \sum_1^4 J_\alpha$, on trouve pour les fréquences $\omega_i = \omega' = \partial H / \partial J_i = \omega \sqrt{1 - |\vec{V}|^2}$. ω est la fréquence invariante $\omega = \partial m / \partial J$ (fonction de l'amplitude $J = \hbar a_\alpha^{(s)*} a^{(s)\alpha}$). Le système planétaire le plus simple est donc identique à notre particule avec spin en III (éq. (1,1)).

3. Onde linéaire réelle.

Soit $\mu^4 = +\sqrt{\kappa^2 + |\vec{\mu}|^2} = \mu^4(\vec{\mu})$ les fréquences ω_i de (2,1). Alors les $F(t)$ sont les $\varphi_a(\vec{x}; t) = \varphi_a(x)$. Ils peuvent être exprimés en termes des

$$s_a(x/\mu) = (2V\mu^4)^{-\frac{1}{2}} \exp(i(\mu, x)) = s(\mu/x)_a^* \quad \text{par}^*)$$

$$\varphi_a(x) = \hbar^{\frac{1}{2}} (s_a(x/\mu) c(\mu) + c(\mu)^* s(\mu/x)_a) \quad (2,9)$$

Les variables canoniques sont $\hat{p}(t) - i\hat{q}(t) = \sqrt{2}\hbar\hat{c}(t) = \sqrt{2}\hbar c(\mu) \exp(-i\mu^4 t)$. Ce choix seul (à des transf. canoniques près) détermine un P_α covariant $P_\alpha = \Sigma N(\mu) \hbar \mu_\alpha$ avec $N(\mu) = \hat{c}(\mu)^* c(\mu)$.

4. Onde linéaire complexe.

Si L^* dépend de deux potentiels $u_{a(1)}$ et $u_{a(2)}$ de même covariance, on peut les relier en un $w_a = u_{a(1)} - i u_{a(2)}$ complexe. D'un $L = L(w^*, w, U^*, U)$ réel (avec $U_A = \gamma^a_A w_{a|A}$, $\Delta V^A = \partial \Delta L / \partial U_A$ complexes) dérive une théorie ($\delta \int (dx)^4 \Delta L = 0$), qui admet, en plus des $\varrho_{\alpha\beta}$, T^α_β et $Q^{\alpha\beta\gamma}$ discutés en III, la continuité $\partial_\alpha \varrho^\alpha = 0$ d'une densité de courant électrique

$$\varrho^\alpha = 2\hbar^{-1} \Im \text{mag} (V^{*A} \gamma_A^{\alpha a} w_a) \quad (2,10)$$

*) V est le volume de périodicité infini. La sommation sur μ est comprise.

et la conservation du scalaire

$$N(t) = \int (dx)^3 \varrho^4(\vec{x}, t). \quad (2,11)$$

Pour des champs faibles, les « observables » linéaires et complexes sont

$$w_a(x) = (2\hbar)^{\frac{1}{2}} (s_a(x/k) a(k, +) + a(k, -)^* s(k/x)_a) \quad (2,12)$$

En analogie parfaite avec $\delta w = -\{P_\alpha \delta \tau^\alpha, w\}$, la grandeur $\hbar N$ transforme w en $\bar{w} = e^{i\chi} w$ suivant $\delta w = \{ \hbar N \delta \chi, w \}$. Pour des champs faibles, l'Hamiltonienne doit encore une fois être le $H = P^4$

$$P_\alpha = \sum_k \sum_{\tau=+, -} N(k, \tau) \hbar k_\alpha \quad (2,13)$$

le scalaire N est la somme

$$N = \sum_k \sum_{\tau=+, -} N(k, \tau) \tau. \quad (2,14)$$

Nos histoires quasipériodiques sont caractérisées par $2n$ paramètres (p. ex. les J_i et les $\varphi_i (= w_i(t=0))$. J_i et φ_i sont les variables canoniques $\hat{p}_i(0)$ et $\hat{q}_i(0)$ pour un temps donné ($t=0$). Passant par une transformation canonique, à des variables \hat{p}_i, \hat{q}_i quelconques, les séries $\hat{F}(t, p, q)$ définies par

$$F(t, \hat{p}(t), \hat{q}(t)) = \frac{1}{0!} F(t, p, q) + \frac{1}{1!} \{tH(p, q), F(t, p, q)\} + \dots \quad (2,15)$$

$$= \hat{F}(t, p_1 \dots p_n), \quad G(t, \hat{p}(t), \hat{q}(t)) = \dots$$

expriment les observables $F(t), \dots$ etc., en termes d'une transformation canonique $tH(p_1 \dots p_n)$ opérée sur une fonction

$$F(t, p_1 \dots p_n) \quad (2,16)$$

de t et de $2n$ paramètres canoniques. Ces derniers représentent l'état de système à l'époque $t=0$.

Dans nos exemples 1 et 2, ils sont

$$Y_\alpha = q_\alpha + m^{-1} p_\alpha \lambda \quad (2,17)$$

$$r_\alpha = \Re(-i\omega)^{-1} a_\alpha^{(s)} \exp(-i\omega\lambda). \quad (2,18)$$

Dans les exemples 3 et 4 (équ. (2,9) et (2,12)), les p et q (reliés dans des $a_\alpha^{(s)}, a(k, \tau)$ ou $c(\mu)$) par

$$\sqrt{2\hbar} a = p - iq \quad (2,19)$$

sont ces $2n$ ($n = \infty$ pour les ondes réelles, $= 2\infty$ pour les ondes complexes) paramètres complexes. Les $N(\dots)$ en (2,13) et (2,14) sont

$$N(k, \tau) = a(k, \tau)^* a(k, \tau), \quad N(\mu) = c(\mu)^* c(\mu). \quad (2,20)$$

§ 3. — La collision entre des systèmes élémentaires.

Si les $n = n_1 + n_2 + \dots n_N$ paires des variables en (2,16) se décomposent d'une manière telle que les $2n$ premières paires des variables $\hat{p}_i(t)$ et $\hat{q}_i(t)$ ne dépendent que des n_1 premiers paramètres

*) Notations de III pour la densité Lagrangienne.

p_i et q_i , les $2n_2$ deuxièmes paires de variables des n_2 deuxièmes paires de paramètres etc., la mécanique quasipériodique est séparable. Nous parlons alors d'un *système formé de N systèmes élémentaires*. Nous distinguons deux cas:

1° Si l'histoire d'un tel système a d'abord la forme quasipériodique (pour tout $t < -T$ situé antérieurement à $t = -T$), si elle devient apériodique pendant l'intervalle fini $-T < t < +T$ et si elle redevient de nouveau quasipériodique pour toute époque $t > +T$ postérieure à $t = +T$, nous appelons cette histoire une *collision entre N systèmes élémentaires sans réaction chimique*.

2° Si, postérieurement à $t = +T$, l'histoire redevient quasipériodique, mais si la séparation doit se faire dans N' ($n = n_1 + n_2 + \dots n_{N'}$) autres paires de variables canoniques, nous appelons cette histoire une *collision entre N systèmes élémentaires qui deviennent, sous l'influence d'une « réaction chimique », N' autres systèmes élémentaires*.

(Ex. 1 et 2: En termes du temps propre λ , le système planétaire est composé de $4(1+\mu)$ systèmes élémentaires. En termes de temps ordinaire ($m =$ une constante caractéristique du système), le système planétaire est un *seul* système élémentaire. Ex. 3 et 4: L'onde réelle à f polarisations indépendantes se compose de $N = f \infty$ systèmes, l'onde complexe de $N = 2f \infty$ systèmes*.)

Dans le premier cas, les paramètres canoniques, qui furent des constantes $p = p(-T)$ et $q = q(-T)$ pendant l'intervalle $-\infty < t < -T$, et qui seront de nouveau des (autres) constantes $p = p(+T) \mp p(-T)$ et $q = q(+T) \mp q(-T)$ évoluent pendant l'intervalle $2T$ suivant une histoire apériodique (1,1).

Leur histoire est en général engendrée par une mécanique fonctionnelle (1,4). Prenant le symbole F pour p, q , on peut ainsi formuler la condition supplémentaire exprimée en (1,10) de la manière suivante: *L'histoire se termine par N systèmes élémentaires dans un état final ($F(+T)$) avec $\dot{F}(+T) = 0$.*

Dans le deuxième cas, une transformation canonique $p_{i'} = p_i(p_1 \dots q_N)$ etc. existe, telle que la condition (1,10) doit être imposée pour les $F'(+T)$. Les deux cas engendrent ainsi une transformation canonique

$$\begin{aligned} F(+T) &= \left(\frac{1}{0!} F + \frac{\hbar}{1!} \{\alpha, F\} + \frac{\hbar^2}{2!} \{\alpha, \{\alpha, F\}\} + \dots \right) (-T) \\ &= \hat{F}_0(F, G, \dots) (-T) \end{aligned} \quad (3,1)$$

qui exprime les valeurs finales $p(+T)$ en termes des valeurs initiales $p(-T)$. ($\alpha(-T)$ et $F(-T)$ sont des fonctions des $p_1(-T) \dots q_n(-T)$). L'invariance de α par rapport au groupe de LORENTZ

*) Ce N n'a, pour l'instant, rien à faire avec le N en (2,14).

nous assure la conservation de la quantité de mouvement-énergie P_α et de son moment $M^{\alpha\beta}$ (et des N en (2,14), si nous postulons son invariance par rapport au groupe de jauge).

Exemple 5. Une seule particule: Soit $\varphi^{(\text{inc})}(x)$ une fonction scalaire de quatre coordonnées x^α ($\alpha = 1$ à 4), qui ne diffère de zéro que dans un domaine x fini. Soit $x^\alpha = z^\alpha(\lambda)$ une ligne d'univers traversant ce domaine et qui est une droite $z^\alpha(\lambda) - y^\alpha(\lambda)$ (2,17) à l'extérieur du domaine. Alors, il existe une transformation α qui relie les 8 paramètres $p^\alpha, q^\alpha(+A)$ aux $p^\alpha, q^\alpha(-A)$. Si α est un invariant, les grandeurs $P^\alpha = p^\alpha$ sont conservées $P^\alpha(+A) = P^\alpha(-A)$. L'histoire (z^α et $\dot{z}^\alpha = \dot{z}^\alpha(\lambda; p^\alpha(-A), q^\alpha(-A)$) peut être exprimée en termes des paramètres variables $p^\alpha = p^\alpha(\lambda)$ et $q^\alpha = q^\alpha(\lambda)$ en (2,17). Le $\alpha(-A)$ général en (3,1) est une fonctionnelle

$$\alpha(-A) = \alpha[\varphi^{(\text{inc})}(y(\lambda; p^\alpha(-A); q^\alpha(-A)))] \quad (3,2)$$

L'élimination des $p^\alpha(-A)$ en (1,1) fournit une équation fonctionnelle (1,7). Le choix particulier de α donné en III (10,2) donne un résultat asymptotique qui est égal à la solution de la mécanique rationnelle.

$$(m - \varepsilon \varphi^{(\text{inc})}(z)) \ddot{z}_\alpha = e(\partial_\alpha \varphi^{(\text{inc})} + \dot{z}_\alpha \dot{\varphi}^{(\text{inc})})(z) \quad (3,3)$$

Exemple 6. Deux particules: Si la fonction $\varphi^{(\text{inc})}(x)$ donnée en (3,2) et (3,3) est elle-même fonctionnelle invariante d'une autre ligne $z^{(1)\alpha}(\lambda^{(1)})$, on a une mécanique fonctionnelle de l'interaction entre deux particules. Soit $\Delta(x - x')$ une fonction invariante de x et de x' . Alors toute théorie (3,2) avec la fonctionnelle

$$\begin{aligned} \alpha(-A) &= \alpha \left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda^{(1)} \Delta(y(\lambda, p^\alpha(-A), \dots) - y^{(1)}(\lambda^{(1)}, p^{(1)\alpha}(-A), \dots)) \right] \\ &= \alpha(p^\alpha \dots q^{(1)\alpha})(-A) \end{aligned} \quad (3,4)$$

donnera des lignes, où

$$P^\alpha = p^\alpha + p^{(1)\alpha}$$

sera conservé. Il existe un choix particulier, tel que le résultat asymptotique, de l'équation (3,3) avec la force fonctionnelle dérivant de

$$\varphi^{(\text{inc})}(x) = e \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda^{(1)} \Delta(x - z^{(1)}(\lambda^{(1)})) \quad (3,5)$$

coïncide avec (3,4). Pour que la théorie soit symétrique dans les deux particules, il faut que $\Delta(x) = \Delta(-x)$. Un tel Δ invariant permet toujours en (3,5) un développement de LAPLACE

$$e \varphi^{(\text{inc})}(x) = \sum_{\kappa(\varphi)} e_{(\varphi)} \text{sym}_{(\varphi)}(e_{(\varphi)}^{(1)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda^{(1)} \delta(x - z^{(1)}(\lambda^{(1)}))) \quad (3,6)$$

$\text{sym}_{(\varphi)} \varrho^{(1)}(x)$ est le *potentiel symétrique* (III, éq. (9,13)) d'une éq. d'onde ($\square - \kappa^2$) $\varphi = -\varrho^{(1)}$. La force (3,3) pour z est maintenant *fonctionnelle* de $\varepsilon^{(1)}(\lambda^{(1)})$ et vice versa. On peut écrire (3,3) en termes de

$$\dot{z} = (m - e \varphi^{(\text{inc})}(z))^{-1} \pi; \quad \dot{\pi} = e \partial \varphi^{(\text{inc})}(z) \quad (3,7)$$

et y faire un développement (1,7) de la fonction $\varphi^{(\text{inc})}$ en termes du *paramètre de retardation* ($e = e^{(1)}, m = m^{(1)}$)

$$\lambda_0 = \frac{1}{3} \frac{e^2}{4\pi m} \quad (3,8)$$

Exemple 7. Particule et champ. La théorie de l'exemple précédent est contraire à nos observations de causalité macroscopique. Pour le voir, considérons le cas où l'une (ou les deux) particules interagissent par des lois analogues, avec une troisième particule $z^{(2)}(\lambda^{(2)})$. Le $\varphi^{(\text{inc})}(z^{(2)})$, qui agit sur le $z^{(2)}$ est le potentiel symétrique produit par z . Or, celui-ci se compose, à des époques lointaines, de la *partie statique*, qui ne s'étend qu'à une distance finie $|\vec{z}^{(2)} - \vec{z}| = r^{(02)} \sim \kappa_{(\varphi)}^{-1}$ et d'une *partie radiative*, qui se propage, sous forme d'onde $\varphi^{(\text{rad})}$, dans tout l'espace. L'onde avancée, contenue ainsi en $\text{sym}_{(\varphi)} \varphi^{(1)}$, rencontrera et accélérera $z^{(2)}$ à une époque t antérieure ($t^{(01)} - t \sim r^{(02)}$) à l'époque $t^{(01)}$ de la rencontre entre z et $z^{(1)}$ qui fut la cause de ce phénomène. Pour éviter cette réaction du futur sur le passé, on introduit le champ $\varphi(x)$ comme un *nouveau système*, composé de $n = \infty$ systèmes élémentaires (éq. 2,9). Alors, on établit de cette manière une théorie qui, pour $\lambda_0 \rightarrow 0$, donne le même résultat que (3,7) pour l'interaction entre les particules (si l'on y substitue $e\varphi^{(\text{inc})}(x) = \sum_{(q)} \text{ret}_{(\varphi)} \left(\varphi_{(q)}^{(1)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda^{(1)} \delta(\dots) \right)$. Mais elle contient, pour des λ_0 finies, le *rayonnement des ondes* $\varphi(x)$, étudié en II et III.

Exemple 8. Théorie du champ non linéaire: Nous avons, en III, éq. (10,3) et (10,4), donné le changement $\delta c(\mu') = c(\mu')(+T) - c(\mu')(-T)$, produit par l'interaction entre une onde φ incidente, caractérisée par les paramètres $c(\mu)(-T)$ et une particule, caractérisée par $p^\alpha(-T)$. Le résultat, pour des champs faibles, est l'effet *Thompson-Doppler* corrigé pour le freinage. Considérons maintenant un champ à trois composantes $\varphi, u_{(1)}, u_{(2)}$ ($w = u_{(1)} - i u_{(2)}$) avec un α donné par:

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 (\alpha^{(2)} [w^* w] \varphi \varphi + \alpha^{(2)} [w^* w^* w w]) (-T) \\ = \varepsilon^2 \hbar^{-2} \frac{1}{2} \int (dx)^4 \left(w^* w \varphi^2 - 2 \kappa_{(w)}^2 (w^* \varphi \text{ret}_{(w)}(w \varphi) + \text{conj}) \right. \\ \left. - 2 \kappa_{(w)}^2 w^* w \text{ret}_{(\varphi)}(w^* w) \right). \end{aligned} \quad (3,9)$$

Le changement $\delta c(\mu')$ vaut, pour des champs faibles.

$$\delta c(\mu') = -i (\varepsilon^2 \alpha^{(2)} g(\varepsilon^{(2)} \alpha^{(2)})) (\mu'/\mu) \delta_{\vec{k}' + \vec{\mu}', \vec{k} + \vec{\mu}} \delta_{\tau' \tau} c(\mu) a(k', \tau')^* a(k, \tau) \quad (3,10)$$

avec

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 \alpha^{(2)} (\mu'/\mu) &= \varepsilon^2 2 \pi \delta(\mu'^4 + k'^4 - (\mu^4 + k^4)) \\ (k'^4 k^4)^{-\frac{1}{2}} (2 V(\mu'^4 \mu^4)^{\frac{1}{2}})^{-1} (1 + (\mu', \mu) \kappa_{(w)}^2 ((\mu', k)(\mu, k))^{-1}) \end{aligned} \quad (3,11)$$

$g(\alpha)$ est la même fonction matricielle qu'en III (10,6)*. Le résultat représente l'effet *Compton* produit par $N(k, +)$ électrons de qte. de mouvement $p_\alpha = \hbar k_\alpha$ et de charge $e = \varepsilon \hbar^{\frac{1}{2}}$, si l'on pose dans $|\delta c(\mu')|^2$ pour le produit

$$a(k, +)^* a(k, +) = N(k, +) \quad (3,12)$$

et pour tout produit avec $k' \neq k$ et $\tau' \neq \tau$

$$a(k', \tau') a(k', \tau')^* = 1. \quad (3,13)$$

*) Les coefficients sont arbitraires dans la même mesure qu'en III (10,6), si l'on introduit des

$$\varepsilon^4 \alpha_{(2)}^{(4)} [w^* w \varphi \varphi] = \varepsilon^2 \alpha^{(2)} [w^* w \varphi \varphi] \varepsilon^2 \alpha^{(2)} [w^* w \varphi \varphi].$$

§ 4. — Les états stationnaires du système composé.

La mécanique asymptotique de la collision entre deux particules z et $z^{(1)}$, caractérisée par la fonctionnelle (3,2) et la mécanique fonctionnelle (3,3) (avec (3,4) resp. avec (3,5)) ne sont pas équivalents: En plus des solutions apériodiques (qui correspondent aux solutions de la mécanique asymptotique, (3,3) possède d'autres solutions. Un certain nombre de ces solutions doivent être éliminés, parce qu'elles contredisent nos hypothèses fondamentales (p. ex. la possibilité de décomposer φ en $\varphi^{(\text{ret})} + \varphi^{(\text{def})}$ (III)). Mais parmi ces autres solutions il peut exister des solutions quasipériodiques, admettant les hypothèses fondamentales. On s'en aperçoit en considérant l'approximation non relativiste de (3,7). Elle n'est autre chose que la mécanique rationnelle d'un système avec

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} \quad (4,1)$$

où $H^{(0)} = (2m)^{-1}(|\vec{p}|^2 + |\vec{p}^{(1)}|^2) + 2m$ est l'énergie cinétique et

$$H^{(1)}(|\vec{q} - \vec{q}^{(1)}|) = \sum_{\varphi} c_{(\varphi)} H_{(\varphi)}^{(1)}(|\vec{q} - \vec{q}^{(1)}|) \quad (4,2)$$

est l'énergie potentielle, développée sous forme des potentiels de YUKAWA:

$$H_{(\varphi)}^{(1)}(r) = -e^2 (4\pi r)^{-1} \exp(-\kappa_{(\varphi)} r). \quad (4,3)$$

Si les constantes $c_{(\varphi)} = e_{(\varphi)} e_{(\varphi)}^{(1)} e^{-2}$ en (4,2a) donnent lieu à une attraction, un système planétaire est possible (orbites liés, particule capturée). La variable intérieure r est quasipériodique en deux fréquences. Un raisonnement de continuité montre que de ces orbites peuvent subsister en théorie relativiste. Ainsi, il ne suffit pas de donner α , mais on doit connaître, soit l'équation fonctionnelle des forces, soit l'histoire explicite pour toute combinaison possible des états initiaux (y compris ceux de ces états quasi-périodiques). Pour deux particules et pour le potentiel symétrique, les principes de conservation montrent qu'une telle capture ne peut jamais se produire. Les résultats de la mécanique asymptotique suffisent ainsi pour décrire nos observations des collisions entre deux particules.

Par contre, la mécanique causale, décrite par le champ φ , permet des transitions à des orbites liées, même pour deux particules entrant en collision. Elles tournent en spirale autour de leur centre de gravité et émettent des ondes φ . Pour arriver à un résultat quasipériodique, il faut faire appel à une théorie non linéaire de φ , dans laquelle des états stationnaires existent où la charge libre ($\varrho \neq \varrho^{(0)} + \varrho^{(1)}$) est statique, même si les charges vraies $\varrho^{(0)} + \varrho^{(2)}$ ne le sont pas (cf. III). Ces orbites stationnaires sont caractérisées par leur

moment intérieur \vec{S} , leur énergie ($= H < 2m$ dans le système au repos) et par les deux « phases » $\varphi_i(0)$ des $w_i(t)$. L'ensemble de ces constantes sera appelé p' et q' . Le système planétaire, résultant de la capture, finira ainsi par se trouver dans un de ces états quasi-périodiques $p' = p'(+T) \dots$. Mais la transformation α semble associer à tout état initial $p^\alpha(-T) \dots q^{\alpha(1)}(-T)$ un résultat final $p^\alpha(+T) \dots q^{\alpha(1)}(+T)$. Pourtant il est évident que (3,3) n'admet certainement pas ce résultat pour des particules suffisamment lentes ou la capture doit se faire. La seule possibilité est alors que la somme (3,1) ne converge pas pour ces états initiaux. Dans ce cas, il faut exprimer déjà l'état initial en termes de ces autres variables p' , qui prendront pour $t+T$ les valeurs constantes $p' = p'(+T) (= \vec{S}, H, \varphi_1(0)$ et $\varphi_2(0)$ du système composé). Nous verrons plus tard (§ 9), que ce problème important se résoudra très simplement en théorie quantifiée.

§ 5. — La mécanique quantifiée.

Aux observables F correspondent, en théorie des quanta, des opérateurs linéaires, qu'on peut représenter sous forme de matrices $F(\mu/\mu')$. Un vecteur unitaire $\Psi(t)$ (ou $\Phi(t)$) à composantes $\Psi(t; \mu)$ (ou $\Phi(t; \mu)$) permet d'en former l'espérance mathématique.

$$\bar{F}(t) = (\Phi(t), F\Phi(t)) = \Phi(t; \mu) F(\mu/\mu') \Phi(t; \mu'). \quad (5,1)$$

L'évolution de Φ doit suivre une loi

$$\Phi(t) = S(t+T) \Phi(-T) \quad (5,2)$$

où $S(t+T)(\mu/\mu')$ est une matrice unitaire représentant une rotation finie dans l'espace hermitien aux axes μ . Il existe alors un opérateur $\hat{F}(t+T; F, G, \dots)$, fonction de $t+T$ et des opérateurs F, G, \dots tel que

$$\bar{F}(t) = (\Phi(-T), \hat{F}(t+T; F, \dots) \Phi(-T)) = \hat{F}(t+T; \dots)(-T). \quad (5,3)$$

En termes de $S(t+T; F, G, \dots)$ ce \hat{F} s'exprime par

$$\hat{F}(t+T; F, G, \dots) = S^{-1}(t+T) F S(t+T) \quad (5,4)$$

(5,3) permet d'énoncer un second principe de correspondance (historique) entre mécanique quantique et classique, si (5,4) permet le développement des esp. math.

$$\begin{aligned} \bar{F}(t) &= \hat{F}(t+T; F, G, \dots)(-T) \\ &= \hat{F}_0(t+T, \bar{F}, \bar{G}, \dots)(-T) + h \hat{F}_1(t+T, \bar{F}, \bar{G}, \dots)(-T) + \dots \end{aligned} \quad (5,5)$$

en termes d'un paramètre h . Les $\hat{F}_i(\dots)(-T)$ sont fonctions de

$t + T$ et de $\bar{F}(-T)$, $\bar{G}(-T)$, etc. Ce P. C. s'énonce comme suit:
A une mécanique quantifiée (5,2) correspond une mécanique classique (1,1), si, dans la limite $\hbar \rightarrow 0$, la relation

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \overline{S^{-1} F S(t+T; F, G, \dots)}(-T) \rightarrow \hat{F}_0(t+T; \bar{F}, \bar{G}, \dots)(-T) \quad (5,6)$$

existe entre les esp. math. de $S^{-1} F S$ et la fonction historique classique $\hat{F}_0(1,1)$.

En particulier, la mécanique quantique devient rationnelle, si (5,4) et l'opérateur

$$\dot{F} = (\partial_t S^{-1}) F S + S^{-1} F \partial_t S = \partial_t \hat{F}(t+T; F, G, \dots) \quad (5,7)$$

permettent d'éliminer les F, G, \dots en termes des \hat{F}, \hat{G}, \dots dans une éq. opératorielle de forme (1,5). Omettant alors les \wedge (car on peut alors se rapporter à un temps $t = -T$ quelconque), ces relations opératorielles sont:

$$\dot{F} = f_{\cdot 0}(F, G, \dots) \quad (5,8)$$

et le P. C. prend alors la forme

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} f_{\cdot 0}(\bar{F}, \bar{G}, \dots)(t) \rightarrow f_{00}(\bar{F}, \bar{G}, \dots)(t) \quad (5,9)$$

du P. C. (rationnel) entre la mécanique quantique (rationnelle, de HEISENBERG-SCHROEDINGER) et la mécanique classique (rationnelle, de NEWTON).

(5,7) exige que S ait la structure $e^{-i\hbar^{-1}(t+T)H(F, G, \dots)}$. (5,2) se réduit alors à la mécanique rationnelle de SCHROEDINGER

$$\dot{\Phi}(t) = -\frac{i}{\hbar} H(F, G, \dots) \Phi(t) \quad (5,10)$$

pour Φ . Cette mécanique quantifiée est nécessairement conservatrice. Elle permet d'établir une correspondance entre les systèmes quasistationnaires (2,4) et (5,10) par

$$\begin{aligned} \lim_{\hbar \rightarrow 0} \overline{H(F, G, \dots)} &\rightarrow H(\bar{F}, \bar{G}, \dots) \\ \lim_{\hbar \rightarrow 0} i\hbar^{-1}[\bar{F}, \bar{G}] &\rightarrow \{\bar{F}, \bar{G}\}. \end{aligned} \quad (5,11)$$

Un P.C. fonctionnel peut être obtenu en éliminant $t + T$ et les F, G, \dots de (5,7) à l'aide de (5,4) et des définitions $\ddot{F} = \partial_t^2 \hat{F}$ (analogues à (5,7)). La force fonctionnelle et opératorielle est:

$$\dot{F} = f(F, G, \dots \ddot{F}) \quad (5,12)$$

en analogie parfaite avec (1,4). Si le développement (1,7)

$$\dot{F} = f_{\cdot 0}(F, \dots) + \lambda_0 f_{\cdot 1}(F, \dots \ddot{F}) + \dots \quad (5,13)$$

est possible, on peut énoncer un *P.C. (quantique) entre mécanique (quantique) fonctionnelle et mécanique (quantique) rationnelle* par la relation opératorielle

$$\lim_{\lambda_0 \rightarrow 0} f(F, G, \dots) \rightarrow f_{\cdot 0}(F, G, \dots) \quad (5,14)$$

En particulier, l'application à des collisions permet de formuler un P.C. asymptotique entre la mécanique asymptotique quantifiée et la mécanique asymptotique rationnelle. Pour pouvoir l'énoncer, nous définissons d'abord par

$$\Phi(t) = e^{-iH^{(0)}t} \Psi \quad (5,15)$$

les constantes d'intégration $\Psi(\mu)$. Elles remplaceront les $p_1 \dots q_n$ du § 2. ($\bar{F} = (\Psi, F\Psi)$ avec $F = F(p_1 \dots q_n)$ et $\partial_t F = 0$). Le S en

$$\Psi(+T) = S\Psi(-T) \quad (5,16)$$

qui correspond à (3,1), peut toujours être mis sous forme de

$$S = e^{-i\alpha\beta(\alpha)} = \left(\eta(\alpha) - \frac{i}{2}\alpha\xi(\alpha)\right)\left(\eta(\alpha) + \frac{i}{2}\alpha\xi(\alpha)\right)^{-1} \quad (5,17)^*$$

en termes d'un opérateur hermitien α . Nous envisageons le cas où la série opératorielle

$$\hat{F}(F, G, \dots) = \frac{1}{0!}F + \frac{1}{1!}i[\alpha\beta, F] + \frac{1}{2!}i[\alpha\beta, i[\alpha\beta, F]] + \dots \quad (5,18)$$

permet le développement suivant (pour les esp. math.)

$$\hat{F}(\overline{F, G, \dots}) - \hat{F}_0(\overline{F, G, \dots}) + h\hat{F}_1(\overline{F, G, \dots}) + \dots \quad (5,19)$$

Alors ce *P.C. asymptotique* est

$$\lim_{h \rightarrow 0} \hat{F}(\overline{F, G, \dots}) \rightarrow \hat{F}_0(\overline{F, G, \dots}) \quad (5,20)$$

Exemple 8: Si l'on pose $\alpha = \varepsilon^2\alpha^{(2)}$ en (3,9) et si les opérateurs a^*, a et c^*, c satisfont à

$$\frac{i}{h}[a'^*, a] = \frac{i}{h}[c'^*, c] = -\frac{i}{h}\delta(k'/k)\delta(\tau'/\tau)$$

le résultat asymptotique est (3,10) avec

$$g(\alpha) = \left(\eta(\alpha) + \frac{i}{2}\alpha\xi(\alpha)\right)^{-1}.$$

*) β, η et ξ sont des séries $\beta = 1 + \beta_1\alpha + \beta_2\alpha^2 + \dots, \eta = 1 + \dots, \xi = 1 + \dots$

(Les opérateurs $\alpha^{(n)}[\varphi \dots]$ ont, par définition, tous les $a^*, \dots, c^* \dots$ à gauche des $a \dots, c \dots$, car les $\alpha^{(n)}[\varphi \dots] \alpha^{(n')}[\varphi \dots]$ tiennent compte des autres termes).

Les conditions (3,12) et (3,13) sont maintenant automatiquement réalisées. On définit $|\delta c(\mu')|^2$ par $c(\mu')^* c(\mu')(+T)$, vu que $c(\mu')^* c(\mu')(-T) = 0$ pour $\mu' \neq \mu$. Le résultat de cet effet Compton correspond (dans la limite $\hbar \rightarrow 0$) à l'effet Thompson (si on néglige le changement de fréquence de l'effet de Doppler) pour le modèle général de l'électron introduit en II et III. (III, (10,4).)

§ 6. — Etablissement d'une mécanique fonctionnelle quantifiée.

En général, les observations sur des collisions entre des systèmes élémentaires sont des observations asymptotiques. On observe les *constellations initiales* $\Psi(-T) = \Psi(-T; \dots N(k, \tau) \dots N(\mu) \dots)$ et *finales* $\Psi(+T)$ des particules élémentaires**). Ces expériences déterminent la matrice S d'une *mécanique asymptotique* telle que

$$\begin{aligned} \Phi(t \leq -T) &= e^{-i\hbar^{-1} H^{(0)} t} \Psi(-T) \equiv \Phi^{(0)}(t) \\ \Phi(t \geq +T) &= e^{-i\hbar^{-1} H^{(0)} t} \Psi(+T) = e^{-i\hbar^{-1} H^{(0)} t} S \Psi(-T). \end{aligned} \quad (6,1)$$

Mais au moins pour les forces à grandes distances une *mécanique fonctionnelle* doit exister. Dans ces cas, en effet, l'évolution spatio-temporelle de la collision peut être observée (p. ex. la déflexion d'un rayon cathodique ou d'un rayon α par un champ é. m.). Cette mécanique fonctionnelle doit, dans la limite $\lambda_0 \rightarrow 0$, correspondre à son tour à la *mécanique rationnelle* de SCHROEDINGER

$$\dot{\Phi}(t) = -i\hbar^{-1} (H^{(0)} + H^{(1)}) \Phi(t). \quad (6,2)$$

$H^{(0)}$ est la somme des Hamiltoniennes des systèmes isolés. $H^{(1)}$ est l'énergie perturbatrice responsable pour les collisions.

Pour trouver une mécanique fonctionnelle correspondant à un S donné, nous remarquons que S a la forme

$$(S-1) (\mu''/\mu') = 2\pi \delta(\omega'' - \omega') A^{(+)} (\mu''/\mu'). \quad (6,3)$$

$H^{(0)}$ a été réduite à ses axes principaux ($\omega'' = \omega(\mu'')$)

$$H^{(0)} (\mu''/\mu') = \hbar \omega'' \delta(\mu''/\mu'). \quad (6,4)$$

Soit $A'^{(+)} (\mu''/\mu')$ une matrice satisfaisant à (6,3) qui n'a pas de singularité infiniment près de l'axe réel dans le plan ω' . (Une telle matrice $A'^{(+)}$ n'est en général pas univoquement déterminée par le S en (6,3)). Cet $A^{(+)}$ permet de définir un opérateur

$$B^{(+)} (\mu''/\mu') = \lim_{\tau \rightarrow +0} (i(\omega'' - (\omega' + i\tau)))^{-1} A^{(+)} (\mu''/\mu'). \quad (6,5)$$

**) plus exactement leurs amplitudes de probabilité.

Nous étudions les fonctions

$$B^{(+)} \Phi^{(0)}(t; \mu'') = \int d\hat{\mu}' \int_0^\infty d\omega' \frac{e^{-i\omega't}}{-i(\omega' - (\omega'' - i\tau))} A^{(+)}(\mu''/\mu') \Psi(-T; \mu'). \quad (6,6)$$

La somme sur les états μ' a été écrite sous la forme

$$\sum_{\mu'} = \int d\hat{\mu}' \int_0^\infty d\omega' \quad (6,7)$$

($\int d\hat{\mu}'$ (avec $[\int d\hat{\mu}] = cm$) est une abréviation de la somme, contenant la densité des états, et des sommes sur les spins, etc., des systèmes élémentaires.)

Pour $t < 0$ resp. $t > 0$, le chemin de l'intégration $d\omega'$ de $0 \rightarrow +\infty$ peut être déformé en une demi-droite $0 \rightarrow +i\infty$ resp. $0 \rightarrow -i\infty$ suivant l'axe imaginaire plus les résidus positifs resp. négatifs situés dans le premier resp. quatrième quadrant du plan ω' . Dans les limites $t = \pm T \rightarrow \pm\infty$ et $\tau T \rightarrow +0$, seul le résidu de $\omega' = \omega'' - i\tau$ donne une contribution. On a alors, en vertu de (6,3)

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} B^{(+)} \Phi^{(0)}(t \leq -T) &\rightarrow 0 \\ \lim_{T \rightarrow \infty} B^{(+)} \Phi^{(0)}(t \geq +T) &\rightarrow (S-1) e^{-i\hbar^{-1}H^{(0)}t} \Psi(-T). \end{aligned} \quad (6,8)$$

La fonction de SCHROEDINGER

$$\Phi(t) = (1 + B^{(+)}) e^{-i\hbar^{-1}H^{(0)}(t+T)} \Phi(-T) \quad (6,9)$$

est ainsi une *histoire compatible avec* (6,1).

En analogie parfaite avec § 1, nous formons la « force »

$$\dot{\Phi}(t) = (-i\hbar^{-1}(1+B^{(+)})H^{(0)} + \tau B^{(+)}) e^{-i\hbar^{-1}H^{(0)}(t+T)} \Phi(-T). \quad (6,10)$$

(Nous avons, pour des raisons ultérieures, remplacé en (6,9)

$$B^{(+)} = \lim_{\tau \rightarrow +0} e^{\tau t} B^{(+)} \quad (6,11)$$

en nous limitant à des temps t finis). Contrairement à l'histoire classique du § 1, l'histoire quantique comprise en (6,9) et (6,10) permet l'élimination simultanée de $t+T$ et des valeurs initiales $\Phi(-T)$. La mécanique fonctionnelle a ainsi toujours la forme de SCHROEDINGER (6,2). L'opérateur $X = -i\hbar^{-1}H^{(0)}$ est déterminé par

$$i\hbar^{-1} [H^{(0)}, B^{(+)}] + \tau B^{(+)} = X(1 + B^{(+)}) = A^{(+)} \quad (6,12)$$

(6,12) peut être résolu en termes du A (6,5) par la série

$$\begin{aligned} -i\hbar^{-1}H^{(+)}(\mu''/\mu') &= X(\mu''/\mu') \\ &= A^{(+)}(\mu''/\mu') - A^{(+)}(\mu''/\mu''')(i(\omega''' - (\omega' + i\tau''')))^{-1}A^{(+)}(\mu'''/\mu') \\ &+ A^{(+)}(\mu''/\mu''''')(i(\omega'''' - (\omega''' + i\tau''''')))^{-1}A^{(+)}(\mu''''/\mu''') \\ &\quad (i(\omega''' - (\omega' + i\tau'''))A^{(+)}(\mu'''/\mu') - \dots \end{aligned} \quad (6,13)$$

La « force » $\dot{\Phi}(t) = f(\Phi(t))$ en (6,2) est, *explicitement*, l'expression d'une *mécanique rationnelle*. Mais, aux dénominateurs de $H^{(+)}$ en (6,13) correspondent des intégrations sur le passé de $\Phi^{(0)}(t)$. Ceci nous montre que, *implicitement*, cette force

$$\dot{\Phi}(t) = f\left(\Phi(t), \int_{-\infty}^t dt' \dots \Phi(t'), \dots\right)$$

en (6,2) est de *nature fonctionnelle*.

Nous sommes maintenant en mesure d'appliquer notre P.C. entre mécanique fonctionnelle quantifiée et mécanique rationnelle quantifiée. D'abord, on doit se rappeler que la solution d'un problème rationnel (l'éq. de SCHROEDINGER (6,2)) peut être donné dans la forme (6,9) si $H^{(+)}\Phi(t \ll -T) = 0$. Avec la substitution (6,11), on trouve pour le $A^{(+)}$ en (6,5) la série en $X = -i\hbar^{-1}H^{(+)}$

$$\begin{aligned} A^{(+)}(\mu''/\mu') &= X(\mu''/\mu') + X(\mu''/\mu''')(i(\omega''' - (\omega' + i\tau''')))^{-1}X(\mu'''/\mu') \\ &+ X(\mu''/\mu''''')(i(\omega'''' - (\omega''' + i\tau''''')))^{-1}X(\mu''''/\mu''') \\ &- (\omega' + i\tau''')^{-1}X(\mu'''/\mu') + \dots \end{aligned} \quad (6,14)$$

(différente de (6,13) parce que l'on a toujours ω' dans les dénominateurs). Dans l'évaluation de (6,7), on doit tenir compte du fait que $A^{(+)}$ (différent de $A^{(+)}(\mu''/\mu')$) a maintenant des singularités infiniment près de l'axe réel ω' . Mais, en décomposant les termes en fractions partielles, on trouve (par ex. pour la deuxième approximation)

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow +\infty} B^{(+)}\Phi^{(0)}(t; \mu'') &= 2\pi\delta(\omega'' - \omega')X(\mu''/\mu')e^{-i\omega't}\Psi(-T; \mu') \\ &+ \int d\hat{\mu}'' \int_0^\infty d\omega' \left(\frac{1}{-i(\omega'' - (\omega''' - i\tau'''))} \cdot \frac{1}{i(\omega''' - (\omega'' + i(\tau''' - \tau'')))} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{i(\omega'' - (\omega''' + i(\tau''' - \tau'')))} \cdot \frac{1}{-i(\omega' - (\omega''' - i\tau'''))} \right) \\ &\quad X(\mu''/\mu''')X(\mu'''/\mu')e^{-i\omega't}\Psi(-T; \mu') + \dots \end{aligned} \quad (6,15)$$

Pour $t \rightarrow +\infty$, seuls les résidus $\dots -i\tau$ donnent une contribution. On a deux termes. Si $\tau''' \neq \tau''$, deux possibilités se présentent. Pour $\tau''' - \tau'' \rightarrow +0$, la somme $\int d\hat{\mu}''' \int d\omega''' e^{-i\omega'''t}$ dans le second terme

est nulle, parce que $\tau'' - \tau''' \rightarrow -0$. Pour $\tau'' - \tau''' \rightarrow +0$, le deuxième terme contribue un résidu qui, ajouté au premier terme, change le signe du demi-résidu contribué par le détournement autour de $\omega''' = \omega'' - i0$ dans le premier terme*). Dans la limite $t \rightarrow \infty$, les singularités près de l'axe réel ω' ne donnent pas de contribution et (6,8) reste valable. La même démonstration peut être faite pour les termes supérieurs. Le P.C. s'énonce alors ainsi:

A une mécanique asymptotique quantifiée caractérisée par un opérateur unitaire et invariant S correspond une mécanique rationnelle de SCHROEDINGER, avec $-iH = -iH^{(0)} + hX$, si, dans la limite $\lambda_0 \rightarrow 0$, $S - 1$ a la structure

$$\lim_{\lambda_0 \rightarrow 0} (S - 1)(\mu''/\mu') \rightarrow 2\pi\delta(\omega'' - \omega')(X + X \oplus X \oplus X \oplus \dots)(\mu''/\mu') \quad (6,16)$$

$F \oplus G$ est une multiplication symbolique définie en termes de ω' , par

$$(F \oplus G)(\mu''/\mu''') = \lim_{\tau \rightarrow +0} F(\mu''/\mu''')(i\omega'''' - (\omega' \pm i\tau))^{-1} G(\mu''''/\mu''') \quad (6,17)$$

(6,17) est une somme sur μ'''' où le parcours de sommation a été détourné dans le quatrième ($+i\tau$) ou le premier ($-i\tau$) quadrant du plan complexe $\omega(\mu''''')$ pour éviter la singularité $\omega'''' = \omega'$. Par les *multiplications symboliques*

$$\left. \begin{aligned} F \times G &= \frac{1}{2}(F \oplus G + F \ominus G) \\ F \ominus G &= \frac{1}{2}(F \oplus G - F \ominus G) \end{aligned} \right\} \quad (6,18)$$

on définit la valeur principale de la somme (6,17) et la moitié du résidu autour de $\omega'''' = \omega'$. On a en particulier

$$(F \ominus G)(\mu''/\mu''') = \frac{1}{2} F(\mu''/\mu''') 2\pi\delta(\omega'''' - \omega') G(\mu''''/\mu'''). \quad (6,18a)$$

Exemple 9: Collision, due à l'interaction de Coulomb-Yukawa, entre deux particules (diffusion de Rutherford).

Nous cherchons un $S = S(\alpha)$, fonction d'un opérateur hermitien

$$\alpha = \varepsilon^2 \alpha^{(2)} + \varepsilon^4 \alpha^{(4)} + \varepsilon^6 \alpha^{(6)} + \dots \quad (6,19)$$

tel que (6,16) soit satisfait dans la limite $m = h\kappa_{(w)} \rightarrow \infty$ (particules « infiniment » lourdes allant « infiniment lentement ») avec un opérateur dans l'espace de configuration

$$\lim_{\kappa_{(w)} \rightarrow \infty} X(\tilde{q}^{(1)}, \tilde{q}^{(2)}) \rightarrow -i\hbar^{-1} H_{(q)}^{(1)}(|\tilde{q}^{(1)} - \tilde{q}^{(2)}|) \quad (6,20)**$$

*) Enfin, pour $\tau''' = \tau''$, on définit des sommes sur μ''' par les *valeurs principales* (= les moyennes entre $\tau''' - \tau'' \rightarrow \pm 0$) et l'on obtient encore une fois le même résultat.

**) à cause de (3,8), la limite $\lambda_0 \rightarrow 0$ s'exprime dans ces exemples par $\kappa_{(w)} \rightarrow \infty$ (\hbar restant fini).

$H_{(\varphi)}^{(1)}$ est défini par (4,3). Nous allons démontrer que la série (5,17) en α avec un $\alpha[w^* w^* w w]$ quadrilinéaire en w^* et w dont le $\varepsilon^2 \alpha^{(2)}$ est donné par (3,9) et dont les $\varepsilon^{n+2} \alpha_{(n)}^{(n+2)}$ sont les termes n fois contractés $w \dots w'$ (III (9,14)) en :

$$\begin{aligned} \varepsilon^4 \alpha_{(2)}^{(4)} &= -2 \varepsilon^4 \alpha_{(w)}^4 h^{-3} \int (dx)^4 w^* w \underbrace{\text{ret}_{(\varphi)}(w^* \text{ret}_{(w)}(w \text{ret}_{(\varphi)}(w^* w)))}_{\text{ret}_{(w)}(w \text{ret}_{(\varphi)}(w^* w))} + \dots \\ \varepsilon^6 \alpha_{(4)}^{(6)} &= -4 \varepsilon^6 \alpha_{(w)}^6 h^{-4} \int (dx)^4 w^* w \underbrace{\text{ret}_{(\varphi)}(w^* \text{ret}_{(w)}(w \text{ret}_{(\varphi)}(w^* \text{ret}_{(w)}(w \text{ret}_{(\varphi)}(w^* w))))}_{\text{ret}_{(w)}(w \text{ret}_{(\varphi)}(w^* w))} + \dots \\ \varepsilon^8 \alpha_{(6)}^{(8)} &= \dots \end{aligned} \quad (6,21)$$

permet de satisfaire au P.C. (6,16). Définissant un $\alpha(\vec{k}', \vec{l}' / \vec{k}, \vec{l})$ dans l'espace de configuration de deux particules \vec{k}, \vec{l} (pas d'antiparticules) par

$$\alpha = \sum_{\vec{k}'} \sum_{\vec{l}'} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{l}} a^*(\vec{k}', +) a^*(\vec{l}', +) a(\vec{k}, +) a(\vec{l}, +) \alpha(\vec{k}', \vec{l}' / \vec{k}, \vec{l}) + \dots \quad (6,22)^*$$

on trouve, avec $(k - k')^2 = (k - k', k - k')$

$$-i \varepsilon^2 \alpha_{(2)}^{(2)}(\vec{k}', \vec{l}' / \vec{k}, \vec{l}) = 2 \pi \delta(k'^4 + l'^4 - (k^4 + l^4)) X_{(2)}(\vec{k}', \vec{l}' / \vec{k}, \vec{l}) \quad (6,23)$$

$$X_{(2)}(\vec{k}', \vec{l}' / \vec{k}, \vec{l}) = i \varepsilon^2 \delta_{\vec{k}'+\vec{l}', \vec{k}+\vec{l}} V^{-1} \frac{\alpha_{(w)}^2}{\sqrt{k'^4 l'^4 k^4 l^4}} \cdot \frac{1}{(k - k')^2 + \alpha_{(\varphi)}^2}$$

et

$$\begin{aligned} -i \varepsilon^4 \alpha_{(2)}^{(4)}(\vec{k}', \vec{l}' / \vec{k}, \vec{l}) &= 2 \pi \delta(k'^4 + l'^4 - (k^4 + l^4)) \\ \sum_{\vec{k}''} \sum_{\vec{l}''} X_{(2)}(\vec{k}', \vec{l}' / \vec{k}'', \vec{l}'') &= \frac{2 l'^4}{i} \frac{1}{(k + l - k'')^2 + \alpha_{(w)}^2} X_{(2)}(\vec{k}'', \vec{l}'' / \vec{k}, \vec{l}) \end{aligned} \quad (6,24)$$

etc. Dans la limite envisagée, les dénominateurs en $\alpha_{(2)}^{(4)}$ (dus à $\text{ret}_{(w)}$) tendent vers

$$(k + l - k'')^2 + \alpha_{(w)}^2 = \alpha_{(w)}^2 + |\vec{l}''|^2 - (k^4 + l^4 - k''^4)^2 \rightarrow 2 \alpha_{(w)}^2 (k''^4 + l'^4 - (k^4 + l^4))$$

Le α défini en (6,19) tend ainsi vers

$$\lim_{\alpha_{(w)} \rightarrow \infty} (-i \alpha)(\mu' / \mu) \rightarrow 2 \pi \delta(\omega' - \omega) (X + X \times X + X \times X \times X + \dots)(\mu' / \mu) \quad (6,25)$$

μ est ici l'espace de configuration des impulsions $\mu = (\hbar \vec{k}; \hbar \vec{l})$ des deux particules \vec{k} et \vec{l} avec $\omega(\mu) = k^4 + l^4$. (6,25) est un opérateur antihermitien.

Le choix particulier $\eta = \xi = 1$ en (5,17) donne, pour $S - 1$, la série

$$S - 1 = -i \alpha \left(1 + \frac{i}{2} \alpha\right)^{-1} = (-i \alpha) + \frac{1}{2} (-i \alpha)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 (-i \alpha)^3 + \dots \quad (6,26)$$

Dans la limite, cette série s'exprime, en vertu de (6,18a), par

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha_{(w)} \rightarrow \infty} (S - 1)(\mu' / \mu) &\rightarrow 2 \pi \delta(\omega' - \omega) (X + X \times X + \dots) \\ &\quad + (X + X \times X + \dots) \bigcirc (X + X \times X + \dots) + \dots \\ &= 2 \pi \delta(\omega' - \omega) (X + (X \times X + X \bigcirc X) \\ &\quad + (X \times X \times X + X \bigcirc X \times X + X \times X \bigcirc X + X \bigcirc X \bigcirc X) + \dots) \end{aligned} \quad (6,27)$$

qui est identique à (6,16) (voir la définition des produits symboliques (6,18)).

Un $S(\alpha)$ avec $\xi = \eta = 1$ en (5,17), dont les termes quadrilinéaires sont donnés par les séries (6,19) et (6,21), correspond ainsi, dans la limite $\lambda_0 \rightarrow 0$ (c'est-

*) + ... signifie des termes éventuels contenant φ en (6,21) et des termes contenant des $a(k, -)$.

à-dire en négligeant les effets de retardation), à l'interaction d'un $H^{(1)}$ dont l'élément de matrice est l'élément de YUKAWA :

$$ih X_{(2)} \rightarrow H_{\kappa(\varphi)}^{(1)} (\vec{\kappa}' \vec{l}' / \vec{\kappa} \vec{l}) = -e^2 \frac{1}{V} \delta_{\vec{\kappa}' + \vec{l}', \vec{\kappa} + \vec{l}} \frac{1}{|\vec{\kappa} - \vec{\kappa}'|^2 + \kappa_{(\varphi)}^2} =$$

$$\int (dq^{(1)})^3 \int (dq^{(2)})^3 \frac{1}{V^2} e^{i((\vec{\kappa}' - \vec{\kappa}, \vec{q}^{(1)}) + (\vec{l}' - \vec{l}, \vec{q}^{(2)}))} H_{\kappa(\varphi)}^{(1)} (|\vec{q}^{(1)} - \vec{q}^{(2)}|) \quad (6,28)$$

Exemple 10: Collision entre trois particules: L'élément de matrice dans l'espace de configuration

$$ih X_{(3)} (\vec{\kappa}', \vec{l}', m' / \vec{\kappa}, \vec{l}, m) = \sum_{\text{Perm}} ih X_{(2)} (\vec{\kappa}', \vec{l}' / \vec{\kappa}, \vec{l}) \delta_{m', m}$$

$$\rightarrow \int \int \int (dq^{(1)})^3 (dq^{(2)})^3 (dq^{(3)})^3 V^{-3} e^{i((\vec{\kappa}' + \vec{\kappa}, \vec{q}^{(1)}) + \dots)}$$

$$(H_{(\varphi)}^{(1)}(r^{12}) + H_{(\varphi)}^{(1)}(r^{13}) + H_{(\varphi)}^{(1)}(r^{23})) = H^{(1)}(\vec{\kappa}', l', m' / \vec{\kappa}, \vec{l}, m) \quad (6,29)$$

décrit l'interaction entre trois particules à qte. de mouv. $\vec{h}\vec{\kappa}, \vec{h}\vec{l}$ et $\vec{h}\vec{m}$. Notre $\alpha^{(2)}$ a déjà la structure voulue. Mais il faut ajouter à (6,19) des termes $\varepsilon^n \alpha_{(n-4)}^{(n)}$, hexa-linéaires en w^* et w ((6,21) $(n-4)$ fois contracté))

$$\alpha[w^* w^* w^* w w w] = a(k', +)^* a(l', +)^* a(m', +)^*$$

$$a(k, +) a(l, +) a(m, +) \alpha(\vec{\kappa}', \vec{l}', m' / \vec{\kappa}, \vec{l}, m) \quad (6,30)$$

avec

$$\varepsilon^4 \alpha^{(4)} = 2 \pi \delta(k'^4 + l'^4 + m'^4 - (k^4 + l^4 + m^4))$$

$$X_{(2)}(\vec{\kappa}', \vec{m}' / \vec{\kappa}'', \vec{m}) 2 k''^4 \frac{1}{(k + l - k'')^2 + \kappa_{(\varphi)}^2} X_{(2)}(\vec{\kappa}', \vec{l}' / \vec{\kappa}, \vec{l}) \quad (6,32)$$

Alors, l'opérateur $-i\alpha(\mu'/\mu)$ dans l'espace de configuration $\vec{\kappa}, \vec{l}, \vec{m}$ tend encore une fois vers (6,27) avec l'opérateur $X_{(3)}$ de (6,29).

Exemple 11. Collision entre N particules. En généralisation de l'exemple précédent, on doit ajouter au α du problème de $N-1$ particules des termes $\alpha_{(n-(2N-2))}^{(n)}$, $2N$ -linéaires en w^* et w .

§ - 7. La théorie du continu classique

L'exemple étudié au paragraphe précédent pour un N très grand est l'image atomique du continu macroscopique de la matière. On passe à l'image du vrai continu en faisant tendre ce nombre N (= nombre d'AVOGADRO) vers l'infini tout en gardant Nh fini.

Nous remarquons alors que les termes contractés $\alpha_{(2)}^{(n)}$ peuvent être obtenus des $\alpha^{(n)}$ en transposant tous les a^* d'un w (ou w^*) à droite des a . Formellement, ceci s'écrit

$$\varepsilon^n (\alpha^{(n)} + \alpha_{(m)}^{(n)}) = \varepsilon^n \alpha_{\text{transposé } (m/2) \text{ pairs}}^{(n)}$$

Comme les a^* et a sont, dans la limite $N \rightarrow \infty$, proportionnels à \sqrt{N} , on peut énoncer le P.C. suivant:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \varepsilon^n \left(\alpha^n + \sum_m \alpha_{(m)}^{(n)} \right) \rightarrow \varepsilon^n \alpha^{(n)} \left(1 + \sum_m \chi_{(m)}^{(n)} N^{-m} \right) \quad (7,1)$$

Si l'on fait intervenir des $\alpha_{(m)}^{(n)}$ du type

$$\varepsilon^2 \alpha_{(2)}^{(2)} - \varepsilon^2 \chi_{(w)}^2 \int (dx)^4 \underbrace{u^* w \text{ ret } w^* w}_{\text{ret}} = - \lim_{K \rightarrow \infty} \int_{-T}^{+T} dt N \varepsilon^2 \chi_{(w)} \log \frac{K}{\chi_w} \quad (7,2)$$

les facteurs $\chi_{(m)}^{(n)}$ deviennent en (7,1) des coefficients infinis. Ils expriment les effets dus à la fameuse « énergie propre » des particules élémentaires dans l'ancienne mécanique. Mais, dans la limite $N \rightarrow \infty$, nous avons la liberté de faire tendre $\lim N^{-1} \log (K/\chi_{(w)}) \rightarrow 0$. On arrive ainsi à la *mécanique asymptotique d'un vrai continu* classique w , caractérisée par son

$$\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} (\varepsilon^2 \alpha^{(2)} + \varepsilon^4 \alpha^{(4)} + \dots) \quad (7,3)$$

(les a^* et a à leurs places naturelles).

On peut démontrer qu'un α existe tel que (7,3) et est la forme asymptotique d'une mécanique fonctionnelle d'un champ complexe classique, exprimée par l'équation fonctionnelle

$$(\square - (\chi_{(w)} - \varepsilon \hbar^{-\frac{1}{2}} \varphi[w])^2) w = 0 \quad (7,4)$$

La fonctionnelle $\varphi[w]$ est alors la moyenne du potentiel avancé et retardé, solution de

$$(\square - \chi_{(w)}^2) \hbar^{-\frac{1}{2}} \varphi = -\varepsilon \hbar^{-1} \chi_{(w)} w^* w + \varepsilon^2 \hbar^{-\frac{3}{2}} \varphi w^* w \quad (7,5)$$

Cette mécanique est conservatrice pour $P_\alpha(\pm T) = \Sigma N(k, \tau) k_\alpha$ en analogie parfaite avec la théorie des deux particules au § 3. La dispersion naturelle a réduit à ces deux époque l'intensité w des paquets d'onde à des amplitudes infiniment faibles. Le potentiel $\varphi[w]$ symétrique produit dans la théorie (7,4) et (7,5) les mêmes phénomènes acausals (action des potentiels avancés) que dans la théorie des particules en § 3.

Pour remédier à ce défaut, il faut introduire le champ φ comme une observable physique indépendante de w . En termes des coefficients \hat{a}^* , \hat{a} et \hat{c}^* et $\hat{c}(t)$ ou des « constantes » a^* , a , c^* et c de (2,9) et (2,12), cette théorie rationnelle des trois champs φ et $w = u_{(1)} - i u_{(2)}$ est canonique. Son $H^{(1)}$ en (4,1) est

$$H^{(1)} = \varepsilon H^{(1)} + \varepsilon^2 H^{(2)}$$

$$\varepsilon H^{(1)} = -\varepsilon \hbar^{-\frac{1}{2}} \chi_{(w)} \int (dx)^3 \varphi w^* w; \varepsilon^2 H^{(2)} = \frac{1}{2} \varepsilon^2 \hbar^{-1} \int (dx)^3 \varphi^2 w^* w \quad (7,6)$$

Un tenseur $T^{\alpha\beta} = T^{\beta\alpha}$ satisfaisant à la loi de continuité $\partial_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$ existe. Pour trouver $\alpha(t)$ en termes de $H^{(1)}(t)$ dans

$$F(t) = \left(\frac{1}{0!} F(-T) + \{ \alpha(t)(-T), F(-T) \} + \dots \right) \quad (7,7)$$

on doit résoudre

$$\begin{aligned} & \frac{1}{1!} \partial_t \alpha(t) + \frac{1}{2!} \{ -\alpha(t), \partial_t \alpha(t) \} + \\ & + \frac{1}{3!} \{ -\alpha(t), \{ -\alpha(t), \partial_t \alpha(t) \} + \dots \} = H^{(1)}(t) \end{aligned} \quad (7,8^*)$$

$\alpha(t)(-T)$ est l'intégrale $\int_{-T}^t dt' \partial_{t'} \alpha(t')$ d'un $\partial_t \alpha(t)(-T)$, qui dépend des observables $F(-T)$ à l'époque initiale. $\alpha = \alpha(+T)(-T)$ est alors le $\alpha = \alpha(-T)$ de la mécanique asymptotique.

§ 8. — Théorie du rayonnement quantique.

Le procédé classique de (7,7) nous fournit les termes

$$\varepsilon \alpha^{(1)} = -\varepsilon \hbar^{-\frac{3}{2}} \kappa_{(w)} \int (dx)^4 \varphi w^* w \quad (8,1)$$

le $\varepsilon^2 \alpha^{(2)}$ de (3,9), etc., qui dépendent de φ . Les termes linéaires en φ et, au maximum, quadrilinéaires en w^* et w sont (8,1) et

$$\begin{aligned} \varepsilon^3 \alpha^{(3)} &= -2 \varepsilon^3 \hbar^{-\frac{5}{2}} \kappa_{(w)}^3 \int (dx)^4 (w^* \varphi \text{ret}_{(w)} (w \text{ret}_{(\varphi)} (w^* w) + \text{conj})) \\ &= \varepsilon^{(3)} (\alpha^{(1)+(2)} + \alpha^{(2)+(1)}) \end{aligned} \quad (8,2)$$

D'autres termes sont obtenus par contraction sur $w^* \dots w'$ des $\alpha^{(5)}$, etc. Ils ont la forme

$$\varepsilon^5 \alpha_{(2)}^{(5)} = \varepsilon^5 (\alpha_{(2)}^{(1)+(2)+(2)} + \alpha_{(2)}^{(2)+(1)+(2)} + \alpha_{(2)}^{(2)+(2)+(1)}) \quad (8,3)$$

Dans l'espace μ de la configuration de deux particules (\vec{k} et \vec{l}) et du nombre de protons $N(\vec{\mu})$, (8,1) définit l'opérateur

$$\begin{aligned} & Y(\vec{k}', \vec{l}'; \dots N(\vec{\mu})' \dots / \vec{k}, \vec{l}; \dots N(\vec{\mu}) \dots) \\ &= i\varepsilon \sum_{\vec{\mu}} c(\vec{\mu}) (\dots N(\vec{\mu}')' \dots / \dots N(\vec{\mu}') \dots) (2V\mu^4)^{-\frac{1}{2}} \\ & \quad (\delta_{\vec{k}'+\vec{\mu}, \vec{k}} \delta_{\vec{l}, \vec{l}} + \delta_{\vec{k}', \vec{k}} \delta_{\vec{l}+\vec{\mu}, \vec{l}}) + \text{conj} \end{aligned} \quad (8,4)$$

En termes de cet opérateur, la série (8,1) + (8,2) + (8,3) etc., (linéaire en φ) tend vers

$$\lim_{\kappa(w) \rightarrow \infty} (-i(\alpha^{(1)} + \dots)) \rightarrow 2\pi\delta(\omega' - \omega) \quad (8,5)$$

$$(Y + (X \times Y + Y \times X) + (Y \times X \times X + X \times Y \times X + X \times X \times Y) + \dots)(\mu'/\mu)$$

*) $H^{(1)}(t)$ est le $H^{(1)}$ de (7,6) avec $\varphi(t)$ et $w(t)$.

avec $\omega = k^{(4)} + l^{(4)} + \Sigma N(\vec{\mu}) \mu^4$. Le choix $\xi = \eta = 1$ détermine un $S - 1$, qui correspond à

$$\begin{aligned} & \lim (S - 1) (\mu' / \mu) \rightarrow 2 \pi \delta(\omega' - \omega) (A_{(2)}^{(+)} \\ & + (1 + X \oplus + X \oplus X \oplus + \dots) Y (1 + \oplus X + \dots) \\ & + (1 + X \oplus + \dots) (Y \circ Y + 2 Y \circ X \circ Y + Y \times X \circ Y + Y \circ X \times Y \\ & + \dots) (1 + \oplus X + \dots) + \dots) (\mu' / \mu) \end{aligned} \quad (8,5)$$

$A_2^{(+)}$ est l'opérateur défini en (6,27). En termes de l'opérateur $1 + B_2^{(+)}$ cette expression prend la forme

$$\begin{aligned} & \lim (S - 1) (\mu' / \mu) \rightarrow 2 \pi \delta(\omega' - \omega) (A_2^{(+)} + (1 + B_2^{(+)} Y (1 + B_2^{(+)} \\ & + (1 + B_2^{(+)} Y (1 + B_2^{(+)} \circ (1 + B_2^{(+)} Y (1 + B_2^{(+)} + \dots) (\mu' / \mu) \end{aligned} \quad (8,6)$$

Nous avons ajouté à α des termes anti-hermitiens du type $-i2 (\alpha^{(1)} \frac{i}{2} \alpha^{(2)} \frac{i}{2} \alpha^{(1)})$ etc. qui contribuent $2 Y \circ X \circ Y$ au troisième terme de (8,5) nécessaire pour obtenir (8,6).

Les éléments de matrice de (8,6), contenant Y à une puissance impaire, contribuent une expression linéaire en $c(\mu)$ ou $c(\vec{\mu})^*$. Ils sont la mesure pour l'amplitude de probabilité de l'absorption et de l'émission d'un seul quantum, à qte. de mouvement $h\vec{\mu}$, lors d'une rencontre des deux particules $h\vec{k}$ et $h\vec{l}$ (rayonnement de freinage). Les termes multilinéaires en $c^* \dots c^* \dots$ provenant du $Y \dots \circ \dots Y \dots \circ \dots Y$ en (8,6), donnent la mesure pour l'émission successive de plusieurs quanta et les corrections pour l'amortissement dues à une réabsorption (freinage de rayonnement). Pour obtenir l'émission simultanée de plusieurs quanta, on calcule d'abord par le raisonnement de correspondance avec la théorie du continu classique, d'autres termes multilinéaires en φ . Les bilinéaires en φ sont le $\varepsilon^2 \alpha^{(2)}$ de (3,9) plus

$$\begin{aligned} & \varepsilon^4 \alpha^{(4)} [u^* u^* w w \varphi] = \\ & - 2 \varepsilon^4 h^{-3} \kappa_w^4 \int (dx)^4 \left(u^* \varphi \text{ret}_{(w)} (w \text{ret}_{(\varphi)} (w^* \text{ret}_{(w)} (w \varphi))) \right. \\ & + u^* \varphi \text{ret}_{(w)} (w \text{ret}_{(\varphi)} (w \text{ret}_{(w)} (w^* \varphi))) \\ & \left. + w^* \varphi \text{ret}_{(w)} (w^* \text{ret}_{(\varphi)} (w \text{ret}_{(w)} (w \varphi))) \right) \end{aligned} \quad (8,7)$$

et des $\alpha_{(2)}^{(6)}$ etc. Dans la limite non relativiste, ces termes se réduisent à l'adjonction d'un

$$\begin{aligned} & \lim (-i\alpha) (\mu' / \mu) \rightarrow 2 \pi \delta(\omega' - \omega) \\ & (\dots (Y \times Y) + ((Y \times Y) \times X + (Y \times X \times Y) + X \times (Y \times Y)) + \dots) (\mu' / \mu) \\ & (\dots \times \dots) \text{ est le produit symbolique du } Y \text{ (8,1) avec lui-même,} \end{aligned}$$

mais où tous les c^* sont à gauche des c . On peut aussi l'écrire dans la forme

$$\rightarrow 2\pi\delta(\omega' - \omega)(\dots((1+B_2^{(+)})Y(1+B_2^{(+)}) \\ \times (1+B_2^{(+)})Y(1+B_2^{(+)}) + \dots)(\mu'/\mu) \quad (8,9)$$

Ces termes décrivent la *diffusion* d'un quantum ($\hbar\tilde{\mu} \rightarrow \hbar\tilde{\mu}'$) par un système matériel composé de deux particules en collision et l'*émission* et l'*absorption simultanée* de deux quanta $\hbar\tilde{\mu}$ et $\hbar\tilde{\mu}'$ par un tel système.

§ 9. — Les états stationnaires du système composé

Un problème de SCHROEDINGER (6,2) permet des solutions stationnaires

$$\Phi_{(i)} = e^{-i\omega_{(i)}t} \Psi_{(i)} \quad (9,1)$$

Pour les trouver, on peut procéder suivant la méthode des perturbations de BORN. On développe $\Psi_{(i)}$ en puissance de l'opérateur $X = -i\hbar^{-1}H^{(i)}$. Soit $\Psi_{(i)}^{(0)}$ une solution propre du problème non perturbé avec l'énergie $\hbar\omega_{(i)}$. Alors, on vérifie facilement que les constantes

$$\Psi_{(i,\pm)} = (1 + B^{(\pm)}) \Psi_{(i)}^{(0)} \quad (9,2)$$

substituées en (9,1), forment une solution de (6,2). Elle est composée de l'onde non perturbée $\Psi_{(i)}^{(0)}$ et d'une onde sphérique émergente $B^{(+)}\Psi_{(i)}^{(0)}$ ou incidente $B^{(-)}\Psi_{(i)}^{(0)}$. De même les constantes

$$\Psi_{(i,\times)} = (1 + B^{(\times)}) \Psi_{(i)}^{(0)} \quad (9,3)$$

forment une solution où les moitiés de l'onde sphérique incidente et émergente s'ajoutent à $\Psi_{(i)}^{(0)}$. On sait que toute onde non perturbée $\Psi^{(0)}$ peut être décomposée en deux parties:

$$\Psi_{(i)}^{(0)} = \Psi_{(i)}^{(0,-)} + \Psi_{(i)}^{(0,+)} \quad (9,4)$$

$\Psi_{(i)}^{(0,+)}$ est une onde qui, dans l'espace de configuration à $3N$ -dimensionnel des N particules ou quanta, ne contient que des ondes sphériques émergentes et $\Psi_{(i)}^{(0,-)}$ est entièrement composé d'ondes sphériques incidentes. Soit $R^2 = \sum_{n=1}^N |\tilde{q}^{(n)}|^2$ le rayon dans cet espace*). Soit ϑ l'ensemble des $3N-1$ angles et soit $P_l(\vartheta)$ les harmoniques sphériques dans cet espace. Alors, le développement suivant est possible dans la limite asymptotique spatiale

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Psi_{(i)}^{(0,\pm)}(R; \vartheta) \rightarrow P_l(\vartheta) R^{2-3N} e^{\pm i\nu R} \Psi_{(i)}^{(0,\pm)}(\nu; l) \quad (9,5)$$

*) Espace à nombre de dimensions variable, si des particules ou quanta sont créés.

$\mu = (\nu; l)$ est l'indice dénombrant les axes dans l'espace hermitien correspondant. Un raisonnement analogue à (6,8) dans le plan complexe de la longueur ν du « vecteur d'onde » $\mu = (\nu; l)$ donne le résultat

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} B^{(+)} \Psi_{(i)}^{(0, -)}(R; \vartheta) &\rightarrow 0 \\ \lim_{R \rightarrow \infty} B^{(+)} \Psi_{(i)}^{(0, +)}(R; \vartheta) &\rightarrow (S - 1) \Psi_{(i)}^{(0, +)}(R; \vartheta) \end{aligned} \quad (9,6)^*$$

Dans la limite asymptotique, on peut donc écrire pour (9,2)

$$\lim \Psi_{(i, +)} \rightarrow \Psi_{(i)}^{(0, -)} + S \Psi_{(i)}^{(0, +)} \quad (9,7)$$

Ceci signifie:

A toute mécanique asymptotique temporelle $\Psi(+T) = S\Psi(-T)$ caractérisée par S , correspond une mécanique fonctionnelle, dont les états stationnaires sont décrites à des distances asymptotiques spatiales, en termes de l'onde $\Psi_{(i)}^{(0)}$ du problème non perturbé si l'on y change la phase de la partie émergente $\Psi_{(i)}^{(0, +)}$ en $S\Psi_{(i)}^{(0, +)}$.

Nous avons ainsi démontré l'équivalence entre notre mécanique et la théorie des grandeurs observables de HEISENBERG [1944].

La nouvelle signification de $1 + B^{(+)}$ en (9,2) permet une interprétation alternative de (8,6) et (8,9). Un élément, p. ex. le terme

$$2\pi\delta(\omega' - \omega)(1 + B_2^{(+)})Y(1 + B_2^{(+)}) (\mu'/\mu) \quad (9,8)$$

de la série (8,6) était une mesure de la probabilité de transition d'un état $\mu_i = (\tilde{k}_i, \tilde{l}_i; \dots 0\tilde{\mu} \dots)$ (où les deux particules avaient des quantités de mouvement $\hbar\tilde{k}_i$ et $\hbar\tilde{l}_i$) à un autre état $\mu_i' = (\tilde{k}_i', \tilde{l}_i'; \dots 1\tilde{\mu}', \dots)$ (où un quantum $\hbar\tilde{\mu}'$ est présent et où les particules se trouvent dans les états $\hbar\tilde{k}_i'$ et $\hbar\tilde{l}_i'$). Ces deux états sont caractérisés par des

$$\begin{aligned} \Psi_{(\mu_i)}^{(0)}(\mu) &= 2^{-\frac{1}{2}} (\delta_{\tilde{k}_{(i)}, \tilde{k}} \delta_{\tilde{l}_{(i)}, \tilde{l}} + \delta_{\tilde{k}_{(i)}, \tilde{l}} \delta_{\tilde{l}_{(i)}, \tilde{k}}) \dots \delta_{0, N}(\tilde{\mu}) \dots \\ \text{et } \Psi_{(\mu_i')}^{(0)}(\mu) &= 2^{-\frac{1}{2}} (\delta_{\tilde{k}', \tilde{k}} \dots \dots \dots) \dots \delta_{1, N}(\tilde{\mu}') \dots \end{aligned}$$

Introduisant les fonctions $\Psi_{(\mu_i, +)} = (1 + B_2^{(+)}) \Psi_{(\mu_i)}^{(0)}$, on s'aperçoit que l'élément (9,8) peut aussi être compris comme mesure de la probabilité de transition entre deux états (9,2) où les deux particules sont dans des ondes $\Psi_{(\mu_i, \dots)}(\tilde{q}^{(k)}, \tilde{q}^{(l)})$ solutions de (6,2) représentant un état stationnaire du spectre continu d'un atome d'Hydrogène*) accompagné de l'émission ou de l'absorption d'un quantum. La conjuguée complexe de $\Psi_{(i, +)}$ étant (9,2) $\Psi_{(i, +)}^* = \Psi^{(0)}(1 + X\ominus + X\ominus X\ominus)$, on s'aperçoit que (9,8) représente la

*) Cette condition demande que les énergies $\omega = \omega(\nu; l)$ soient positives.

**) formé de deux particules identiques \tilde{k} et \tilde{l} , s'attirant suivant un $\lim H^{(1)} \rightarrow \varepsilon^2 (4\pi r)^{-1} \exp(-\kappa r)$.

transition d'un état $\Psi_{(\mu_i, +)}(\tilde{q}^{(k)}; \tilde{q}^{(l)})$ à un état $\Psi_{(\mu'_i, -)}(\tilde{q}^{(k)}, \tilde{q}^{(l)}, \tilde{\mu})$. Ceci est naturel, parce que, dans l'état initial, les particules « entrent » comme des ondes planes, tandis que, dans l'état final, elles « sortent » sous forme d'ondes planes. Aux autres termes de (8,6) et (8,9) on peut donner cette même forme

$$(S-1)(\mu' - / \mu +) \rightarrow 2\pi\delta(\omega' - \omega)(\dots Y + Y \odot Y + \dots + (Y \times Y) + \dots)(\mu' - / \mu +) \quad (9,9)$$

Les produits symboliques sont à effectuer *sur des états intermédiaires de (6,2)* (des $\Psi_{(\mu, +)}$, des $\Psi_{(\mu, -)}$ ou des $\Psi_{(\mu, \times)}$). (9,9) définit ainsi une matrice $S(\mu' - / \mu +)$ dans l'espace hermitien des solutions de l'« atome d'hydrogène ». Ce nouveau S décrit l'émission, l'absorption, la diffusion, etc., de la lumière (champ φ) par un système matériel (par ex. nos deux particules de l'« atome d'hydrogène »). Le P.C. détermine (9,9) à des termes de retardation près. En plus, le modèle de l'oscillateur de dispersion est le *modèle classique*, si l'on considère S comme fonction d'un seul α exprimé par la série des $\alpha^{(n)}$ et des $\alpha_{(m)}^{(n)}$, parce que $S(\alpha)$ doit être la fonction avec $\xi = \eta = 1$ pour que le P.C. exposé au § 7 soit valable. Si l'on ne dispose pas d'un P.C., on peut concevoir un $S(\alpha^{(2)}, \alpha_{(2)}^{(4)} \dots)$ tel que le rayonnement et la diffusion soient ceux du *modèle général* traité en II.

Il est important de remarquer que le passage (9,2) correspond à un changement des axes μ à de nouveaux axes $(\mu, +)$ (ou $(\mu, -)$ ou (μ, \times)) dans l'espace hermitien. On a substitué au *système complet* des ondes planes μ un *nouveau système* $(\mu, +)$. Il n'est pas dit que ce nouveau système soit complet. Pourtant, la matrice (8,6) et (8,9) ou (9,9) est déterminée en termes de $A^{(+)}$ (même sans passer à la limite). Elle détermine ainsi toutes les transitions dans le *spectre continu* de l'« atome ». Si les nouveaux axes $(\mu, +)$ sont incomplets (ce qui est toujours le cas si le problème de SCHROEDINGER correspondant admet, en plus des solutions du continu (9,2), de *nouvelles solutions d'un spectre discret*), on peut compléter la matrice S en (9,9) par des éléments qui expriment des transitions de $(\mu, +)$ à ces *nouvelles solutions* et des transitions entre ces nouvelles solutions. Formellement, ceci s'exprime en substituant à (9,2) une transformation unitaire complète

$$\Psi_{(i)} = \Psi_{(i')} \Sigma_{(i)}^{(i')}$$

qui comprend, outre les éléments $\Sigma_{(\mu, +)}^{(\mu')} = (1 + B^{(+)}) (\mu / \mu')$, des éléments $\Sigma_{(n)}^{(\mu')}$. Ces derniers expriment les solutions $\Psi_{(n)}$ du spectre discret en termes d'une série de FOURIER (en \tilde{k} et $\tilde{l} (= \mu')$). Les

produits symboliques en (9,9) doivent maintenant être effectués *dans le système complet* de ces nouveaux axes $((\mu, +)$ et n).

Pour les transitions dans le spectre discret, on obtient ainsi la théorie de dispersion et de la largeur de raie exposée en II pour un modèle général.

Il est important de remarquer que cette manière de compléter S reste arbitraire, parce que le $A_2^{(+)}$ et le $H^{()}$ en (6,2) ne semble pas être univoquement déterminés en termes de S . Mais le P.C. entre méc. asymptotique et méc. rationnelle n'admet qu'un seul $H^{()}$ (à des termes de retardation près), qui correspond au champ φ macroscopiquement observable. Si par contre le champ φ n'est pas macroscopiquement observable (comme c'est le cas pour le champ des forces nucléaires), le $H^{()}$ n'est pas nécessairement déterminé en termes de S . La seule chose qu'on puisse alors dire c'est qu'un champ nucléaire correspond à des quanta (mésons) observables. Mais le freinage et la diffusion des mésons ne suffisent pas nécessairement pour nous renseigner sur la forme du $H^{()}$, responsable des niveaux des noyaux atomiques.

Note ajoutée après la rédaction de l'article.

Dans les M.S. de deux articles récents III et IV (à paraître dans la Zs. f. Phys. [1945]) et dans un exposé au séminaire de physique théorique à Zurich, M. HEISENBERG a complété sa théorie proposée en (1943) I et II. Il montre qu'on peut calculer les valeurs propres $\hbar \omega_{(n)}$ du spectre discret par une prolongation analytique de S , sans passer par les $A^{(+)}$ et $X = -i\hbar H^{()}$ comme nous l'avons fait. Ce résultat est très important, parce qu'il montre que l'arbitraire contenu dans notre matrice $A(\mu'/\mu)$ (i.e. la *prolongation de $S(\mu'/\mu)$ à des régions $\omega' - \omega \neq 0$*) est identique à l'arbitraire du *prolongement analytique de $S(\vec{k}', \dots / \vec{k}, \dots)$ pour des vecteurs d'ondes \vec{k} complexes*. Or, si l'on admet l'hypothèse qu'en physique des fonctions non analytiques n'ont pas de signification, cette comparaison entre nos deux formes de la mécanique montre que tout comportement dans le fini (spatial ou temporel) est entièrement déterminé par le comportement asymptotique.

En d'autres termes, si plusieurs histoires (1,1) amènent exactement au même état final, elles ne peuvent se distinguer que par des fonctions non analytiques.

Genève, Institut de Physique de l'Université
Lausanne, Laboratoire de Physique de l'Université
Décembre 1944.

Eine einfache Absorptionsmethode zur Energiebestimmung intensitätsschwacher β -Spektren

von O. Huber, O. Lienhard, P. Scherrer und H. Wäffler.

(6. III. 1945.)

1. Zur Bestimmung der Maximalenergie der β -Strahlen eines radioaktiven Isotops werden hauptsächlich die folgenden drei Methoden benutzt:

- a) β -Spektrograph nach Danysz
- b) Wilsonkammer mit Magnetfeld
- c) Absorptionsmessungen.

a) Die genauesten Werte liefert der β -Spektrograph. Die naturgemäss sehr kleine „Lichtstärke“ dieses Apparates erfordert intensive Strahlenquellen. Die untere Grenze für die Präparatstärke liegt bei etwa 10^4 β -Teilchen/sec.

b) In der Wilsonkammer kann, im Gegensatz zum β -Spektrographen, der nützliche Raumwinkel sehr gross gemacht werden. Andererseits setzt die kurze Bereitschaftsdauer der Kammer die Ausbeute der Messung stark herab. Um auf jeder Aufnahme mehrere ausmessbare Spuren zu erhalten, benötigt man Präparate, welche einige hundert Teilchen/sec emittieren.

c) Die Absorptionsmessung nach FEATHER beruht auf der Bestimmung der *Reichweite* der emittierten β -Teilchen und liefert mittelst der von ihm gefundenen Energie-Reichweite Beziehung¹⁾ sehr genaue Werte für die Maximalenergie des β -Spektrums. Eine exakte Reichweitebestimmung erfordert jedoch eine Aufnahme der Schwächungskurve bis auf etwa $1/10^{100}$ der Anfangsintensität. Es kommen also auch für diese Messmethode nur Präparate, welche mindestens 10^3 Teilchen/sec emittieren, in Frage.

2. Bei den drei genannten Methoden gelangt das aktive Präparat fast immer in dünner Schicht (Schichtdicke \ll Reichweite der β -Strahlen) zur Messung. Bei der Erzeugung radioaktiver Isotope sowohl unter Einwirkung von γ -Strahlen (Kernphotoeffekt) als auch von Neutronen erhält man infolge des grossen Durchdringungsvermögens dieser beiden Strahlenarten die Aktivität am stärksten

¹⁾ N. FEATHER, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 599, 1938.

durch Bestrahlung der Präparate in *dicker* Schicht (Schichtdicke \sim Reichweite der β -Teilchen). Eine Anreicherung des aktiven Isotops, wie sie für eine Energiemessung nach einer der unter a) bis c) genannten Methoden unerlässlich ist, erweist sich in den meisten Fällen als unmöglich. Trotzdem wäre es sehr oft wünschenswert, auch hier einen Anhaltspunkt über die Energie der emittierten β -Strahlen zu besitzen. Zu diesem Zweck haben wir versuchsweise die Schwächungskurven einiger in der genannten Weise erzeugten β -Strahler in Aluminium gemessen. Es ergab sich dabei in allen Fällen ein *exponentieller* Abfall der Strahlungsintensität mit zunehmender Absorberdicke bis zu Schichtdicken, welche die Anfangsintensität auf einen Drittel und weniger heruntersetzen. Dieser Umstand gestattet, die *Halbwertsdicke* eines β -Spektrums durch Aufnahme einiger weniger Punkte der Schwächungskurve zu bestimmen. Trägt man nun für einige β -Strahler, deren Maximalenergien bekannt sind, die so ermittelten *Halbwertsdicken* in Abhängigkeit von den *maximalen Energien* auf, so zeigt sich, dass der Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen praktisch *linear* ist. In Tab. 1 sind die an 6 β -Strahlern gemessenen Halbwertsdicken

Tabelle 1.

Aktives Isotop	Benützte Kernreaktion	Maximalenergie $E_{\beta \max}$ (MeV)	Halbwertsdicke (g/cm ² Al)
P ³²	S ³² (n, p)	1,72 ¹⁾	0,090
Zn ⁶³	Zn ⁶⁴ (γ , n)	2,320 ²⁾	0,148
Al ²⁸	Si ²⁸ (n, p)	2,98 ³⁾	0,182
Ne ²³	Na ²³ (n, p)	4,1 \pm 0,3 ⁴⁾	0,248
Cl ³⁸	Cl ³⁷ (n, γ)	4,99 ⁵⁾	0,350 ⁶⁾
N ¹⁶	F ¹⁹ (n, α)	6,0 ⁷⁾	0,439 ⁶⁾

sowie ihre aus der Literatur entnommenen Maximalenergien zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die dazugehörige Halbwertsdicke-Energie-Gerade. Ihre Gleichung lautet:

$$E_{\max} = (12,30 H + 0,63) \text{ MeV} \quad \text{Halbwertsdicke } H \text{ in g/cm}^2 \text{ Al.}$$

¹⁾ J. H. LAWSON: Phys. Rev. **56**, (1939) 131.

²⁾ A. A. TOWNSEND: Proc. Roy. Soc. A, **177**, 357 (1941).

³⁾ EKLUND und HOLE: Ark. Mat. Astr. fys. **29 A** (1943)1.

⁴⁾ E. POLLARD und W. W. WATSON: Phys. Rev. **58**, 12 (1940).

⁵⁾ Y. WATASE und J. STOÏ: Proc. phys.-math. Soc. Japan (3) **22**, 623 (1939).

⁶⁾ Gemessen von O. HIRZEL, Diplomarbeit ETH. 1944, unveröffentlicht.

⁷⁾ W. A. FOWLER, L. A. DELSASSO und C. C. LAURITSEN: Phys. Rev. **49**, 561 (1936).

Diese Gerade kann nun dazu dienen, bei noch unbekannten β -Spektren aus der Halbwertsdicke auf die Maximalenergie zu schliessen. Ihre Neigung dürfte noch etwas von der geometrischen Anordnung abhängen. Wir verwenden bei unseren Messungen Aluminiumzählrohre von 2,5 cm Durchmesser, 5 cm Zähl drahtlänge und 0,1 mm Wandstärke. Ihre Füllung besteht aus Argon mit einem Zusatz von Alkoholdampf (Gesamtdruck ca. 100 mm Hg). Die Absorber sind als genau auf das Zählrohr passende Aluminiumzylinder ausgebildet. Die Präparate sind ebenfalls Hohlzylinder von 2,8 cm Innendurchmesser und 8—10 cm Länge.

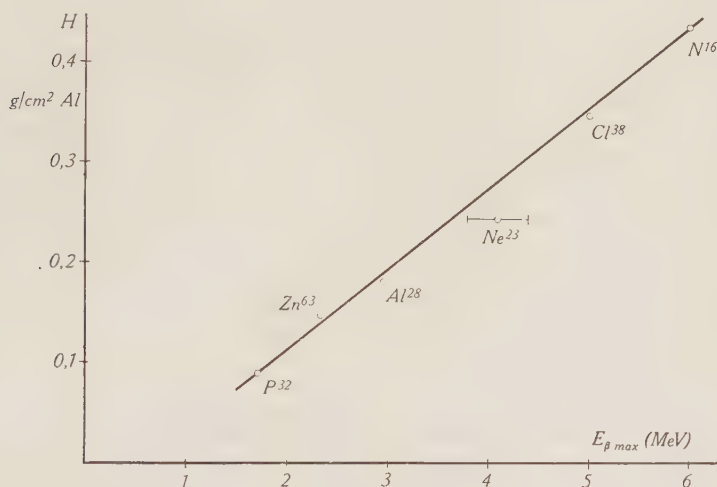


Fig. 1.

Zusammenhang zwischen Halbwertsdicke und Maximalenergie.

3. Die Absorptionsmessung der aus dicker Schicht austretenden β -Teilchen erlaubt eine genaue Bestimmung ihrer Maximalenergie insofern, als ein *einfaches* Spektrum vorliegt. Dagegen lässt sie im allgemeinen nicht entscheiden, ob ein β -Spektrum einfach ist oder ob es sich aus zwei Teilspektren zusammensetzt und liefert im zweiten Falle einen Wert, der zwischen den Maximalenergien der beiden Teilspektren liegt. In den Fällen, wo der β -Zerfall auf einen angeregten Zustand des Folgekerns führt, welcher seinerseits unter Emission von γ -Strahlung in den Grundzustand übergeht, ergibt die Absorptionsmethode über den von den β -Teilchen mitgeführten Anteil der Zerfallsenergie Aufschluss. Allgemein lässt sich sagen, dass diese Methode eine Bestimmung der *unteren Grenze* der bei einem β -Übergang frei werdenden Zerfallsenergie erlaubt. Ihr

Anwendungsbereich beschränkt sich auf sehr schwache, durch Kernphotoeffekt oder Neutronenbestrahlung erzeugte radioaktive Präparate. Hier allerdings erweist sie sich häufig als ein nützliches Hilfsmittel für die Zuordnung noch unbekannter Isotope. Mit unserer Anordnung konnten wir in einigen Fälle bei sehr schwachen Präparaten, welche ohne Absorber eine Ausschlagszahl von nur 3 Stößen/sec am Zählrohr ergaben, in dem durch die Kurve Fig. 1 gegebenen Energiebereich die Grenzenergie des β -Spektrums mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ MeV bestimmen.

4. Einige Messergebnisse.

a) *Die in Chlor mit schnellen Neutronen erzeugte $14,5 + 1$ sec Aktivität.* Wie bereits beschrieben¹⁾, tritt bei Bestrahlung von Chlor mit den Neutronen einer (Ra + Be)-Quelle eine Aktivität der Halbwertszeit $T = 14,5 \pm 1$ sec (mittlerer Fehler) auf. Es kommt eine der beiden Reaktionen $\text{Cl}^{37}(n, p)\text{S}^{37}$, $\text{Cl}^{37}(n, \alpha)\text{P}^{34}$ in Frage, so dass eines der beiden noch unbekannten Isotope S^{37} , P^{34} vorliegt. Die Absorptionsmessung ergab eine Halbwertsdicke von $0,340 \text{ g/cm}^2$, die dazu gehörende β -Energie beträgt $E_{\beta \text{ max}} \geq 4,9$ MeV. (Nach einer freundlichen Mitteilung der Herren BLEULER und ZÜNTI, denen die chemische Trennung der beiden radioaktiven Isotope gelang, handelt es sich um das Isotop P^{34}).

b) *Das Sauerstoffisotop O^{19} ($T = 31$ sec).* P. SCHERRER, P. HUBER und J. ROSSEL²⁾ bestimmen die Energietönung der Kernreaktion $\text{F}^{19}(n, p)\text{O}^{19}$ zu $Q = +0,48$ MeV. Mit diesem Wert berechnet sich die obere Grenze für die Maximalenergie des β -Spektrums von O^{19} als Massendifferenz $\text{O}^{19} - \text{F}^{19}$ zu $E_{\beta \text{ max}} = 0,28$ MeV. Diese Energie wäre für ein radioaktives Isotop so kurzer Lebensdauer auffallend klein und fällt bei Eintragung in das Sargent-Diagramm stark aus der Reihe der bekannten Kerne heraus. Deshalb erschien es uns interessant, das noch unbekannte β -Spektrum des O^{19} hinsichtlich seiner Energie nach der Absorptionsmethode zu untersuchen. Die Messung ergab eine Halbwertsdicke von $0,235 \text{ g/cm}^2$, woraus für die Maximalenergie des β -Spektrums $E_{\beta \text{ max}} \geq 3,2$ MeV folgt. Dieser Wert stellt somit eine untere Grenze für die Massendifferenz $\text{O}^{19} - \text{F}^{19}$ dar, die Energietönung der Reaktion $\text{F}^{19}(n, p)\text{O}^{19}$ wird also negativ ($-Q$) $\geq +2,44$ MeV.

c) Der Kernphotoeffekt mit der Lithium-Gammastrahlung ($h\nu = 17$ MeV) führt an Praseodym auf das radioaktive Isotop

¹⁾ O. HUBER, O. LIENHARD und H. WÄFFLER: H. P. A. **15**, 314 (1942).

²⁾ H. P. A. **14**, 618 (1941).

³⁾ DE WIRE, POOL, KURBATOW: Phys. Rev. **61**, 564 (1942).

Pr^{140} , $T = 3,6 \pm 0,2$ min, gemäss der Reaktion $\text{Pr}^{141}(\gamma, n)\text{Pr}^{140}$. Die Halbwertsdicke dieses Positronenspektrums wurde zu $0,156 \text{ g/cm}^2$ Al gemessen, was einer Maximalenergie von $2,5 \text{ MeV}$ entspricht. Ein uns nach Abschluss dieser Messung zugegangener Bericht der Physical Abstracts resumiert eine Arbeit amerikanischer Forscher¹⁾, die aus Wilsonaufnahmen die obere Grenze des Positronenspektrums von Pr^{140} zu $E_{\beta \text{ max}} = 2,40 \pm 0,15 \text{ MeV}$ erhalten. Aus der guten Übereinstimmung dieser beiden Werte kann man schliessen, dass beim Pr^{140} ein *einfaches* β^+ -Spektrum vorliegt.

Dem Jubiläumsfonds E.T.H. danken wir für die Überlassung von Mitteln zur Anschaffung von Apparaten.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

¹⁾ DE WIRE, POOL und KURBATOW: Phys. Rev. **61**, 564 (1942).

Entstehung, Aufbau, Energiehaushalt und Alter der Sterne und ihrer Planeten¹⁾

von A. Gasser.

(26. III. 1945.)

Zusammenfassung.

1. Ausgehend von den Emden-Eddingtonschen Grundgleichungen über den innern Aufbau einer im Strahlungsgleichgewicht befindlichen polytropen Gaskugel vom Grade $n = 3$, die zu der bekannten Emdenschen Gleichung

$$y'' + \frac{2}{x} y' + y^3 = 0$$

führen (y ist proportional der Temperatur im Sterninnern), wird mit Hilfe des Virialsatzes ein Gleichungssystem abgeleitet, welches gestattet, aus den heutigen Sterndaten (Masse, Radius und Oberflächentemperatur) für jeden Stern die Oberflächenwerte in *dem* Moment zu berechnen, in welchem nach der relativ kurzen aber stürmischen Geburtsphase am Sternrand die Strahlungsimpulse gleich den Gravitationsimpulsen wurden, so dass das Anwachsen der Sternmasse ein Ende nahm und der Stern sich unter dem Einfluss von Gravitation, Wärmebewegung und Strahlung zur massengesättigten Polytrope stabilisierte.

Für den Sonnenball ergeben sich daraus folgende Stabilisierungsdaten:

Radius $R_a = 2,115 \cdot 10^{17}$ cm, Temp. $T_a = 3,29^\circ$ Kelvin.

Randdichte $\rho_a = 4,17 \cdot 10^{-21}$ gr/cm³

Für die andern Sterne erhält man analoge Werte.

¹⁾ *Anm. der Redaktion.* Diese Arbeit ist ein Résumé der unter dem gleichen Titel vom Verfasser in den „Mitteilungen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Winterthur“ 1945, Heft 24 veröffentlichten Publikation, die auch weitere physikalische Kreise interessieren dürfte.

2. Wegen der Rotation des Sonnenballs kam es schon damals zur Ablösung von Sonnenmasse vom Zentralkörper und damit zur Bildung eines ersten Planeten, der seither und heute noch mit der dem Bahnradius $R_a = 2,115 \cdot 10^{17}$ cm entsprechenden Umlaufszeit von $1,682 \cdot 10^6$ Jahren die Sonne umkreist.

Wie die Rechnung zeigt, bewirkt er durch seine Gravitation an der Merkurbahn in hundert Jahren eine Perihelverschiebung von $38,4''$, während diejenige der andern Planeten wegen des grösseren Drehmomentes unmessbar klein bleibt. Ferner erfährt die mittlere Jahrestemperatur der Erdatmosphäre durch ihn eine Schwankung von $2,8^\circ$ im Zeitraum von je 841 000 Jahren, begleitet von entsprechenden Klimaänderungen.

3. Benützt man die unter 1. angegebenen Stabilisierungswerte als Ausgangspunkt für die numerische Integration der Emdenschen Diff.-Gl., so kann man den innern Aufbau des frisch stabilisierten Sonnenballs genau berechnen und dabei folgendes konstatieren:

a) Die Integralfunktion $y = f(x)$ der Diff. Gl. ist mit guter Annäherung eine Hyperbel.

b) Im Sternzentrum steigt y und damit Temperatur, Dichte und Druck zu unendlich hohen Werten an, was natürlich unmöglich ist.

4. Mit Hilfe des Virialsatzes wird bewiesen, dass dieses Resultat kein Zufall, sondern eine zwingende Folge der Emden-Eddingtonschen Grundgleichungen ist und daraus geschlossen, dass in den Sternen neben Gravitation, Gasdruck und Strahlungsdruck noch andere Kräfte wirken, die dieses Anwachsen ins Unendliche verhindern.

5. Als solche werden die elektrostatischen Kräfte, die infolge der Ionisation in der Sternmaterie auftreten, in Betracht gezogen und gezeigt, dass der elektrostatische Druck p_e in Verbindung mit den andern 3 Druckkomponenten tatsächlich das weitere Anwachsen von Dichte und Temperatur gegen das Sternzentrum hin verunmöglicht, sobald die Sternmasse den Wert von

$$7,16 \cdot 10^{31} \frac{Z^3}{A^2}$$

Gramm erreicht hat, wo Z die Kernladungszahl und A das Atomgewicht der völlig ionisierten Sternmaterie bedeuten.

6. Im Zentrum des Sterns entsteht so eine homogene, isotherme, inkompressible Kugel von 10^{13} — 10^{14} gr/cm³ Dichte, der sich die restliche Sternmasse gemäss der Emdenschen Gleichung als lockerere Hülle anlagert.

Dieses neue Kernkugel-Sternmodell ist dadurch ausgezeichnet, dass es, ohne die Grenzen des physikalisch Möglichen zu überschreiten, sowohl der Emdenschen Gleichung als dem Virialsatz genügt und somit thermodynamisch solid verankert ist, während das seit Jahrzehnten als Eckpfeiler des astrophysikalischen Lehrgebäudes dienende Emden-Eddingtonsche Modell nur die Emdensche Gleichung, nicht aber den Virialsatz befriedigt und deshalb bloss eine instabile mathematische Konstruktion darstellt, die schwerlich irgendwo existiert.

7. Auf Grund der oben erwähnten hohen Kerndichte ist zu vermuten, dass im status nascendi des Sterns sein Zentralgebiet zu einer alchemistischen Küche von astronomischen Ausmassen wird, in der sich alle möglichen Atomkernumwandlungen exo- und endothermischer Natur vollziehen, bis nur noch die stabilsten Atome vorhanden sind, deren subatomare Energie als Energiequelle der Strahlung nicht in Betracht fällt. Der übriggebliebene Wasserstoff sammelt sich am äussersten Rand der Sternhülle.

8. Aus dem Umstand, dass in der Kernkugel ca. 5% ihrer Gravitationsenergie in elektrostatische Feldenergie umgesetzt sind, folgt, dass der Grad n der Polytrope nicht invariant ist, sondern vom Werte $n = 3$ im äusseren Teil der Hülle, gegen den Kern hin bis auf den Wert $n = 3,164835$ ansteigt, so dass für alle massengesättigten Sterne die wichtige Gleichung

$$\varrho_0 = \varrho_a \left(\frac{T_0}{T_a} \right)^{3,164835}$$

gilt.

9. Ersetzt man auf Grund von 3_a die Integralfunktion der Diff. Gleichung durch die Hyperbel $T_r = B \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_a} \right)$, so lässt sich die Verteilung der Masse und der Energie im Stern auf einfache Weise berechnen.

10. Infolge der Strahlung zieht sich die Sternhülle kontinuierlich zusammen und zwar so, dass dabei das Strahlungsgleichgewicht erhalten und die Leuchtkraft L konstant bleibt. Auf Kosten der Sternhülle setzt der Kern dauernd neue Schalen an, so dass sein Radius r_0 langsam wächst, während derjenige der

Hülle relativ rasch abnimmt. Die durch die Kontraktion frei werdende Gravitationsenergie deckt den Strahlungsverlust und liefert die zur Erhaltung des thermodynamischen Gleichgewichts und des homologen Aufbaues der Sternhülle nötige Innenwärme.

11. Aus dem Gesetz über die Erhaltung des Impulsmomentes folgt, dass der sich kontrahierende Sonnenball immer schneller rotieren muss. Durch die Trägheitswirkung der Strahlung wird aber die Rotationsgeschwindigkeit automatisch so reguliert, dass sich immer nur dann Planetenmasse ablösen kann, wenn in einem grossen Teil der in der Sternhülle befindlichen Materie eine neue Elektronenschale zum Abbau gelangt. Dieser Umstand ermöglicht vielleicht eine Erklärung der rätselhaften Titius-Bodeschen Reihe.

12. Mit Hilfe des Virial- und Energiesatzes wird bewiesen, dass sich zu den 3 Keplerschen Gesetzen über die Planetenbewegung ein 4. Planetengesetz gesellt, mit dem Wortlaut:

Der Altersunterschied zweier Planeten ist der Differenz der Logarithmen ihrer Bahnradien proportional,

Dieser Beweis erhält eine wertvolle Stütze durch die Tatsache, dass man mit dem Satz über die Erhaltung des Impulsmomentes und durch Berücksichtigung der Äquivalenzgleichung $Ldt \text{ Erg} = \frac{Ldt}{c_g^2}$ Gramm, unabhängig vom Virialsatz, ebenfalls zu diesem 4. Planetengesetz kommt.

13. c_g bedeutet die Geschwindigkeit, mit der sich die Strahlung im Gravitationsfeld der Sternhülle bewegt. Nach ihrer Berechnung mittels des Gravitationsgesetzes lassen sich auch die andern in den Formeln enthaltenen unbekannten Konstanten bestimmen. Damit sind die bloss relativen Ergebnisse durch absolute Werte ersetzt, die nun zwecks Kontrolle mit andern sichern Erkenntnissen verglichen werden können.

14. Die unter (6) erwähnten hohen Dichten sind allerdings unkontrollierbar und erscheinen den bisherigen Auffassungen gemäss wenig glaubhaft. Diesem Passivposten stehen aber folgende Aktiven gegenüber: Die entwickelte Theorie löst das Energieproblem der Sterne ohne Zuhilfenahme unsicherer Faktoren (subatomare Energie), sie liefert für das Alter der Sterne plausible Werte, erklärt die Entstehung der Planeten, und gestattet, aus den Sonnendaten M , R_\odot , T_\odot und den Planetenbahnradien das Alter der Sonne und der Planeten sowie folgende völlig heterogene Grössen aus einheitlicher Wurzel richtig zu berechnen:

Physikalische Grösse	Theoretischer Wert	Empirischer Wert	Herkunft des empirischen Wertes	Autor
1. Merkurperihelverschiebung	38,4'' in 100 J.	38,25'' in 100 J.	Bahnelemente des Merkurs	Newcomb u. E. Großmann
2. Alter der Erdrinde	$2,225 \cdot 10^9$ Jahre	$2,20 \cdot 10^9$ Jahre	Radioaktive Mineralien und Massenspektrograph.	Nier
3. Gasdruck der Photosphäre	$1,116 \cdot 10^5$ Dyn./cm ²	$0,985 \cdot 10^5$ Dyn./cm ²	Fraunhofersche Linien	Waldmeier
4. Kernradius vom Uranatom	$1,0145 \cdot 10^{-12}$ cm	$0,9-1,1 \cdot 10^{-12}$ cm	Atomzertrümmerung	Diverse
5. Impulsmoment von Uranus und Saturn	$9,638 \cdot 10^{49}$ g cm ² /sec	$9,6172 \cdot 10^{49}$ g cm ² /sec	Planetenmasse und Bahnradius	Astronom. Jahrbuch Berlin 1940

15. Das sind triftige Argumente dafür, dass die Materie im Sternzentrum offenbar doch den Ergebnissen der Theorie gemäss so eng zusammengepresst ist, dass sich die nackten Atomkerne direkt berühren.

16. Am Schluss der Studie folgt noch eine plausible Erklärung über die Ursache der kosmischen Höhenstrahlung und gewisser Novaeerscheinungen.

Technikum, Winterthur.

Compte-rendu de la séance de la Société Suisse de Physique

tenue à Soleure, le 5 mai 1945.

Président: Prof. Dr. H. König (Berne).

Vice-président: Prof. Dr. G. WENTZEL (Zurich).

Secrétaire: Prof. Dr. A. MERCIER (Berne).

Partie administrative.

Les rapports de caisse et de la vérification des comptes sont lus et approuvés.

Le professeur GRUNER, rédacteur des *Helv. Phys. Acta*, a présenté un rapport écrit sur la bonne marche de la Revue de la Société.

Election du nouveau comité. Sont élus:

Prof. Dr. G. WENTZEL (Zurich), comme président,

Prof. Dr. E. MIESCHER (Bâle), comme vice-président,

P.-D. Dr. G. BUSCH (Zurich), comme secrétaire-trésorier.

Prof. Dr. P. GRUNER continue à fonctionner comme Délégué de la Commission de rédaction des *Helv. Phys. Acta* au sein du comité de la Société.

La Commission de rédaction des *Helv. Phys. Acta*, composée de MM. les prof. HAGENBACH, GRUNER, JAQUEROD, PERRIER, SCHERRER et WEIGLE, est réélue pour une période de 6 ans.

Les vérificateurs des comptes sont confirmés dans leurs fonctions (Dr H. SCHILT, Bienne et Prof. Dr STAHEL, Bienne). M. H. KÖNIG (Berne) est désigné comme délégué-suppléant au Sénat de la Société Helvétique des Sciences naturelles.

La Société approuve la candidature des nouveaux membres ordinaires suivants: MM. DOMINIQUE RIVIER (Mathod s/Yverdon), HELMUT BRADT (Zurich), MAX SCHMIDLIN (Baden), WALTER MERZ (Winterthour), HANS MÄHLY (Zurich), OSKAR HIRZEL (Winterthour), HANS V. GUGELBERG (Maienfeld), SERGE NIKITINE (Zurich), FRITZ ALDER (Bâle), WERNER LEHMANN (Soleure), JACQUES-PHILIPPE PAHUD (Lausanne), ERNST ZINGG (Zurich) et FRIEDRICH MONING (Soleure).

Compte tenu de la réinscription de M. W. BRÜCKMANN, la Société comptait, au 31 décembre 1944, 267 membres.

La prochaine séance aura lieu à Fribourg, au sein de la Société Helvétique des Sciences Naturelles.

*Communications scientifiques.***Zur Kristallisation des amorphen Antimons**

von W. LOTMAR (Aarau).

Erscheint ausführlich in den H. P. A.

Zum Ausbreitungsmechanismus der Entladung in einem Zählrohr mit Alkoholdampfzusatz

von P. HUBER und F. ALDER (Basel).

Wird von einer beliebigen Strahlung in einem Zählrohr, welches im Geiger-Bereich arbeitet, ein Elektron ausgelöst, so wird es im elektrischen Feld auf den Draht zu bewegt und bildet in dessen Nähe eine Elektronenlawine. Infolge der grossen Beweglichkeit werden die Elektronen unmittelbar auf dem Zählrohrdraht gesammelt, und es bleibt eine positive Ionenwolke zurück. Nach den Untersuchungen von A. H. STEVER¹⁾ breitet sich diese Ionenwolke dem Draht entlang nach beiden Seiten aus. In ca. 10^{-6} sec. hat sich um den Draht ein positiver Ionenschlauch ausgebildet. Für die Ausbreitung dieses Ionenschlauches ist nach STEVER nur die unmittelbare Umgebung des Drahtes verantwortlich. Eine Glasperle von 2—3 mm Durchmesser auf dem Zählrohrdraht hemmt die Ausbildung des Ionenschlauches über die Perle hinaus. Die Ausbreitung kann auch dadurch unterbunden werden, dass in einer kleinen Zone des Zählrohrdrahtes die Feldstärke unter die Einsatzfeldstärke herabgesetzt wird²⁾. In einem Zählrohr mit Lochblende (Fig. 1) kann von

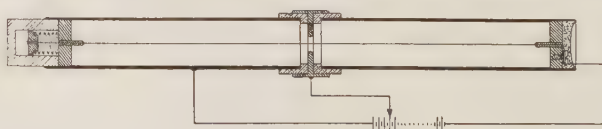


Fig. 1.

aussen die Grösse der Zählrohrimpulse gesteuert werden, indem die Blende an eine entsprechende Spannung angeschlossen wird.

Es ist naheliegend, für die Ausbreitung der Ionenwolke die im Zählrohr entstehenden Lichtquanten, die von E. GREINER³⁾ erstmals nachgewiesen wurden, verantwortlich zu machen. Angeregte

¹⁾ G. H. STEVER, Phys. Rev. **61**, 38, 1942.²⁾ W. E. RAMSEY, Phys. Rev. **61**, 96, 1942.³⁾ E. GREINER, Zs. f. Phys. **81**, 543, 1933.

Argonatome emittieren im Ultravioletten Photonen der Wellenlängen 790—1070 ÅE. In Anlehnung an die von GREINER geführte Untersuchung haben wir die Absorption der im Zählrohr gebildeten Lichtquanten in Alkoholdampf gemessen. Die Anordnung ist in Fig. 2 abgebildet. Zwei unabhängige Zählrohre *A* und *B* mit ge-

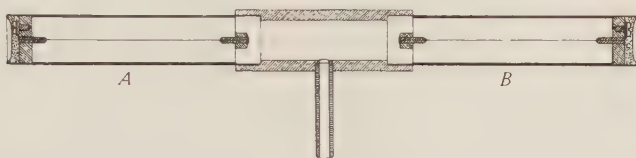


Fig. 2.

meinsamem Gasraum sind in Koinzidenz geschaltet. Enthält die Zählrohrfüllung (75% Luft und 25% Argon) keinen Alkoholdampf, so werden die in jedem Zählrohrimpuls erzeugten Lichtquanten in der Argon-Luftfüllung nur unwesentlich absorbiert. Sie breiten sich

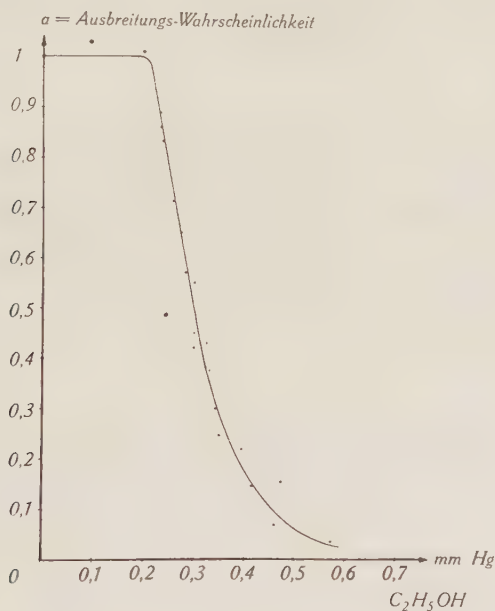


Fig. 3.

von einem Zählrohr ins Nachbarzählrohr aus und erzeugen dort ebenfalls einen Impuls. Dadurch wird jede Entladung in *A* oder *B* als Koinzidenz registriert. Zur Zählrohrfüllung wird nun stufen-

weise Alkoholdampf zugesetzt und die jeweilige Koinzidenzzahl bestimmt. Bezeichnet man als Ausbreitungswahrscheinlichkeit

$$a = \frac{\text{Anzahl Koinzidenzen}}{\text{Anzahl Einzelimpulse } A + \text{Anzahl Einzelimpulse } B}$$

so kann a als Funktion des Alkohol-Dampfdruckes gemessen werden. In Fig. 3 wird ein vorläufiges Resultat einer solchen Messung wiedergegeben. Der mittlere Weg, der ein Lichtquant zurücklegen muss, um das Nachbarzählrohr zum Ansprechen zu bringen, betrug hier etwa 16 cm. Eine genaue Angabe der Distanz ist bei dieser Anordnung nicht möglich. Damit kann die Absorption der Lichtquanten berechnet werden. Für eine übliche Zählrohrfüllung mit 2 cm Hg-Alkoholdampf ergibt dies eine Halbwertsdicke von ca. 0,5 mm. Daher besitzen die in der Nähe des Zählrohrdrahtes entstehenden Lichtquanten nur eine kleine Ausbreitungsweite. In einigen Millimetern vom Draht sind sie praktisch absorbiert. Dabei können einige Alkoholmoleküle ionisiert werden, wodurch neue Elektronenlawinen und Lichtquanten entstehen. Durch diese Wechselwirkung breitet sich der Ionenschlauch längs des Drahtes aus. Dadurch ist auch die Wirkungsweise der Glasperle und der Lochblende ohne weiteres erklärlich.

Contribution à l'étude des propriétés optiques d'une solution colloïdale de trioxyde de tungstène parcourue par des ultrasons

par H. BÖMMEL et S. NIKITINE (Université de Zurich).

On sait que des petits disques solides en suspension colloïdale tendent à s'orienter sous l'effet des vibrations ultra-sonores en se plaçant normalement à la direction de propagation de celles-ci. S'il s'agit d'ondes stationnaires, ils tendent de plus à se concentrer dans les ventres de vibration¹⁾²⁾. Sous l'effet du mouvement BROWNIEN il en résulte un état d'orientation imparfaite qui est fonction de l'intensité des vibrations sonores, des dimensions des particules, de leur densité relative et de la viscosité. OKA³⁾ a étudié théoriquement l'anisotropie d'une telle solution et a pu calculer la biréfringence acoustique qui en résulte si les lamelles colloïdales sont elles-mêmes biréfringentes dans la phase liquide de la solution. D'après l'auteur, KAWAMURA⁴⁾ aurait observé la biréfringence acoustique d'une solution de V²O⁵.

¹⁾ L. V. KING, Proc. Roy. Soc. London A 153 (1935), pp. 1 et 17.

²⁾ R. POHLMANN, Zs. Phys. 107 (1937), p. 497.

³⁾ S. OKA, Zs. Phys. 116 (1940), p. 632.

⁴⁾ H. KAWAMURA, Kagaku, 7 (1938), pp. 6, 54, 139.

Nous avons voulu étudier ce phénomène avec des solutions colloïdales de trioxyde de tungstène¹⁾. Ces solutions contiennent des particules colloïdales auxquelles on attribue la forme de lamelles. Bien qu'elles soient fort petites, à l'œil nu on peut les voir scintiller à la lumière dans le liquide; elles rendent ainsi visibles les remous de celui-ci.

Ces solutions nous ont permis d'observer un certain nombre de phénomènes qui, à notre connaissance, sont nouveaux. Bien que cette étude n'en soit qu'à ses débuts, nous voudrions en donner les premiers résultats dans cette communication.

Nous avons utilisé les montages suivants:

1° Un quartz piézoélectrique de fréquence propre 4500 keycles était collé sur l'une des faces a_1 de la cuve à faces parallèles contenant la solution. Le diamètre du quartz était du même ordre que l'épaisseur de la cuve. Appelons xx' la direction normale au quartz et aux faces a_1 et a_2 de la cuve et yy' la direction normale aux deux faces b_1 et b_2 de la cuve, qui sont normales au quartz. De la lumière blanche parallèle traversait suivant yy' la face b_1 puis b_2 de la cuve.

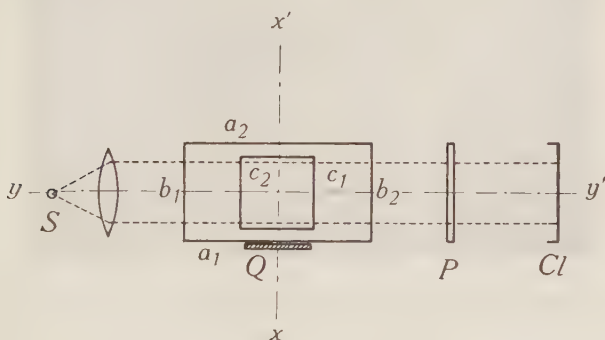


Fig. 1.

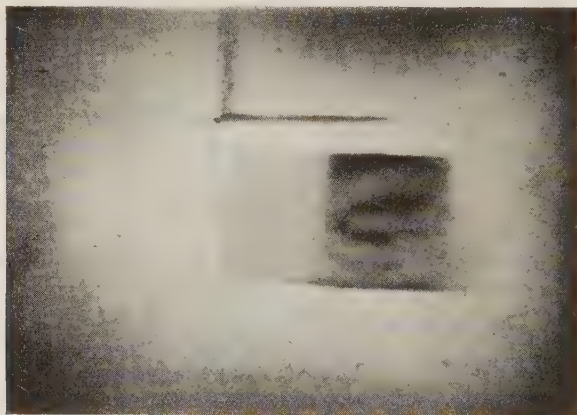
Schéma du deuxième montage: Q quartz; C_1 et C_2 première cuve en verre et deuxième cuve en cellophane; S source de lumière; P polaroïde; Cl cellule à couche d'arrêt; xx' direction de propagation des vibrations sonores; yy' direction de propagation de la lumière; a_1 , a_2 , b_1 , b_2 faces de la cuve C_1 .

2° Dans un deuxième montage une première cuve plus grande, remplie d'eau, à la paroi a_1 de laquelle était collé le quartz, contenait une deuxième cuve dont les faces étaient respectivement parallèles à celles de la première; elle contenait la solution. Les parois de cette deuxième cuve étaient faites en cellophane très

¹⁾ Ces solutions ont été préparées au laboratoire de M. le Prof. P. LLMANN, que nous remercions vivement.

mince et tendues par un cadre métallique, dont les montants sont éloignés de part et d'autre du faisceau ultrasonore que seul les parois très minces de cellophane coupaient. On peut délimiter ainsi une tranche bien définie du faisceau ultrasonore parallèle à celui-ci, en évitant les réflexions du son sur les parois.

a) Lorsque l'on n'excite pas le quartz, la solution paraît uniformément trouble. Si l'on excite le quartz et que l'on observe à travers la face b_2 , on distingue le faisceau ultrasonore sur le fond de la partie de la solution en dehors du faisceau, en plus sombre ou en plus clair suivant l'angle de la direction d'observation avec yy' . Ce phénomène, bien que très marqué, ne nous semble pas plus adapté à rendre visible latéralement le faisceau ultrasonore que les procédés déjà connus.



Figures de vibrations photographiées avec le premier montage face au quartz.

b) Si l'on observe la solution face au quartz par la paroi a_2 , on observe des contrastes très nets qui reproduisent sans doute les figures de vibration du quartz. Ces figures ne sont intenses que si les ondes sont stationnaires; elles sont très sensibles aux variations de fréquence du quartz. Dans le premier montage le faisceau sonore semble complètement déformé par les réflexions du son sur les parois b_1 et b_2 . Les figures sont en gros parallèles à ces parois. Par contre dans le deuxième montage elles sont symétriques et se rapprochent davantage des figures de vibrations d'un quartz, telles qu'on pourrait s'attendre à les observer. La photographie ci-jointe se rapporte au premier montage. Nous croyons que ce phénomène peut servir à étudier les figures de vibrations d'un quartz.

c) Quand on observe à travers la même face, mais obliquement à xx' , on peut parfois observer des franges localisées, légèrement colorées sur les bords. Elles sont visibles à l'œil nu ou avec une loupe ou un viseur pointés sur la solution. Les franges sont à peu près verticales dans le premier montage, nettement courbées dans le deuxième. Les interfranges diminuent quand l'angle entre la direction d'observation et xx' augmente.

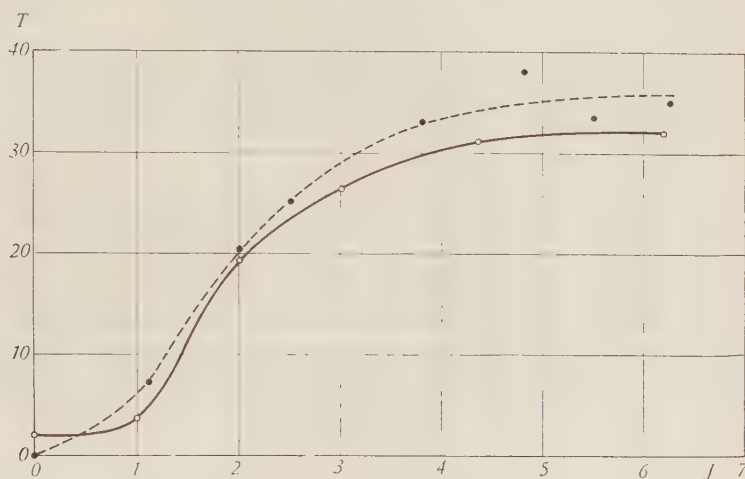


Fig. 2.

Courbe de variation du taux de polarisation de la lumière transmise en fonction de l'intensité relative des vibrations ultrasonores.

d) Nous n'avons pas constaté de biréfringence acoustique appréciable. Par contre si la lumière incidente est naturelle, on constate qu'elle est partiellement polarisée rectilignement à la sortie de la cuve quand le quartz vibre. Le vecteur électrique de la fraction polarisée de la lumière émergente est parallèle à xx' .

Nous avons mesuré le taux de polarisation de la lumière émergente à fréquence constante en fonction de l'intensité relative des vibrations ultrasonores. Celle-ci a été déduite de la mesure de la tension relative HF entre les armatures du quartz, en admettant que ces deux grandeurs étaient proportionnelles. Les taux de polarisation ont été mesurés avec un polariscopes de SAVART et à l'aide d'un montage comportant un analyseur et une cellule à couche d'arrêt. Quelques mesures ont été faites par la méthode de CORNU. La Fig. 2 reproduit les mesures effectuées avec une solution dont la concentration était de l'ordre de 10^{-4} gr/cm³. La courbe en trait plein correspond aux mesures faites avec la cellule, la

courbe en trait interrompu aux mesures faites avec le polariscope des SAVART. Des mesures effectuées avec des solutions 4 à 5 fois plus concentrées nous ont permis d'observer des taux de l'ordre de 90%, mais les solutions concentrées sont très peu transparentes et se prêtent moins bien aux mesures. Ces mesures ont été faites avec le premier montage. Les effets de polarisation sont si considérables qu'ils masqueraient une faible biréfringence acoustique éventuelle. Celle-ci n'est en tous cas pas grande dans le cas étudié.

Il est possible que les lamelles colloïdales orientées polarisent la lumière transmise comme une pile de lames. Mais il est également possible que l'effet observé soit dû à une diffusion anisotrope de la lumière¹⁾.

Quand on coupe l'excitation du quartz, la solution ne redevient isotrope qu'après quelques secondes. Ce temps de relaxation considérable permettra vraisemblablement d'évaluer les dimensions des lamelles.

Nous ne donnons les indications quantitatives contenues dans cette communication que sous toute réserve, car les conditions expérimentales utilisées sont encore imparfaites et difficiles à définir avec précision. Nous nous proposons de poursuivre cette étude.

Optisches Drehvermögen und elektrostatisches Lösungsmittelfeld

von A. HAGENBACH und N. GUTZWILLER (Basel).

Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den H. P. A.

Verschiebung des Sprungpunkts der NH_4 -Rotationsumwandlung

von P. BÄRTSCHI, B. MATTHIAS, W. MEEZ und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich).

Während das primäre Kalium-Phosphat und das Kalium-Arsenat bei tiefer Temperatur seignetteelektrisch werden, zeigen die entsprechenden Ammoniumsalze wohl eine mit sinkender Temperatur langsam ansteigende Dielektrizitätskonstante, ohne sich indessen wie die Kaliumsalze, bei einer sogenannten Curietemperatur spontan zu polarisieren. Wenn man die Ammoniumsalze abkühlt, so zerspringen ihre Kristalle. Diese Zerstörung findet auch bei langsamster Abkühlung bis auf Schwankungen von ca. $\pm 1^\circ$ bei der-

¹⁾ Lors de la discussion, M. le Prof. KUHN a suggéré des considérations en faveur de cette deuxième hypothèse. Une étude de la dispersion du phénomène pourra sans doute permettre de décider entre ces deux possibilités.

selben Umwandlungstemperatur statt. Bei der Umwandlung fällt die Dielektrizitätskonstante auf kleine Werte (siehe Fig. 1) und

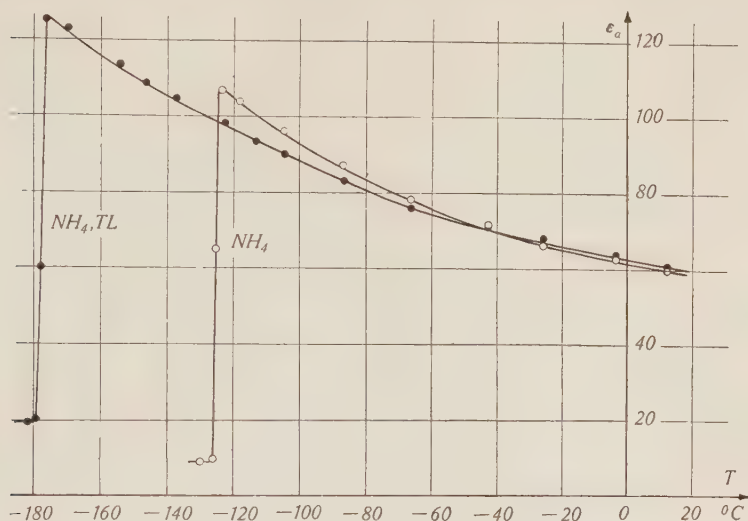


Fig. 1.

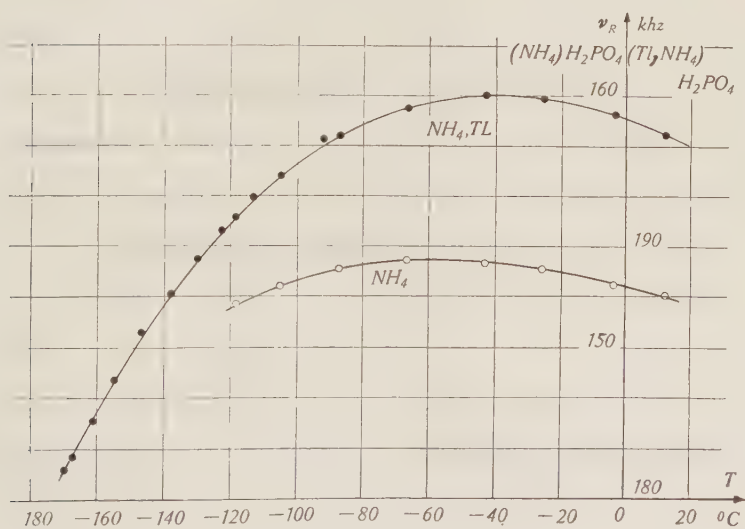


Fig. 2.

bleibt dann mit weiter sinkender Temperatur praktisch konstant; der Kristall wird also nach der Umwandlung sicher nicht mehr seignette-elektrisch.

Es ist zu vermuten, dass es sich bei dieser Modifikationsänderung um eine Rotationsumwandlung handelt, bei welcher die bei höherer Temperatur rotierenden NH_4 -Ionen bei tieferer Temperatur in polaren Lagen ohne Rotation einfrieren und dort durch ihre Wechselwirkung mit dem übrigen Gitter das Springen der Kristalle verursachen. Röntgenaufnahmen ergaben nur geringe Änderungen der Gitterkonstanten.

EUCKEN und seine Mitarbeiter haben verschiedentlich festgestellt, dass durch Einlagerung kugelsymmetrischer Atome in das Gitter von CH_4 der Rotations-Umwandlungspunkt des Kristalles zu tieferen Temperaturen verschoben werden kann.

Es wurde versucht, im Ammoniumphosphat die NH_4 -Ionen teilweise durch kugelsymmetrische Thalliumionen zu ersetzen und dadurch den Rotationsumwandlungspunkt zu verschieben.

Das Thalliumion wurde deshalb gewählt, weil es nahezu den gleichen Ionenradius besitzt wie das NH_4 -Ion. Es wurden Mischkristalle mit 19 Mol % Tl hergestellt und diese ergaben tatsächlich eine Verschiebung der Umwandlung um 53°C zu tieferen Temperaturwerten. Die Verschiebung des Umwandlungspunktes nach unten zeigt, dass die Umwandlung leichter vor sich geht, wenn die gegenseitige Kopplung der NH_4 -Tetraeder durch die Einlagerung kugelsymmetrischer Ionen verringert wird. An einem solchen NH_4 -Tl-Mischkristall, der sehr stark piezoelektrisch ist, wurde die Resonanzfrequenz in Funktion der Temperatur bestimmt. Die Frequenz der Eigenschwingungen durchläuft für alle seignette-elektrischen Kristalle ein Maximum, welches deshalb technisch interessant ist, weil dort der Temperaturkoeffizient der Piezoschwingung verschwindet. Dieses Maximum liegt bei den Phosphaten leider bei technisch nicht verwertbaren tiefen Temperaturen. Es zeigt sich nun bei den Mischkristallen eine Verschiebung dieses Maximums zu höheren Temperaturen (Fig. 2). Bei 19% Tl Zusatz z. B. verschiebt dasselbe sich um 14° nach oben.

Eine neue, seignette-elektrische Modifikation von Rubidiumphosphat

VON P. BÄRTSCHL, B. MATTHIAS, W. MERZ UND P. SCHERRER (E.T.H. Zürich).

Rubidiumphosphat, RbH_2PO_4 , wird in der Literatur¹⁾²⁾ als optisch zweiachsig Substanz beschrieben, ähnlich wie das entsprechende Cäsiumphosphat. Diese Stoffe sind also, wahrschein-

¹⁾ E. v. BERG, Ber. der Chem. Ges. **34** (1901), 4182.

²⁾ ST. B. HENDRICKS, Am. Jour. of Science **14** (1927), 269.

lich als Folge der grossen Radien ihrer Kationen nicht mehr isomorph zu den tetragonalen Phosphaten des Kaliums und Ammoniums. Auch das Thallium, dessen Ionenradius demjenigen des Rubidiums sehr nahe kommt, kristallisiert als Phosphat, TH_2PO_4 monoklin prismatisch und lässt sich nur als Mischkristall mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in ein tetragonales Gitter einbauen.

Eine eingehendere Untersuchung des Rubidiumphosphats führte zu folgenden Resultaten:

Das Salz kann unter normalen Bedingungen in zwei Modifikationen kristallisieren und zwar

1. Monoklin oder rhombisch (opt. 2-achsig),
2. tetragonal.

Das Kristallsystem der niedrig symmetrischen Form ist noch nicht eindeutig bestimmt. Man erhält diese Modifikation durch Verdunsten einer gesättigten Lösung, die überschüssige Phosphor-

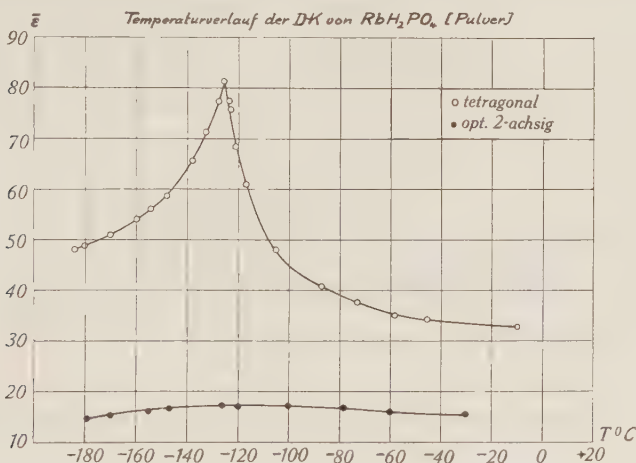


Fig. 1.

säure enthält. Dagegen kristallisiert aus einer stöchiometrisch zusammengesetzten Lösung, die mit Kalium- oder Ammoniumphosphat geimpft wird ausschliesslich die bisher unbekannte tetragonale Modifikation. Aus einem Gemisch der beiden Kristallarten in gesättigter Lösung verschwindet die niedrig symmetrische allmählich, d. h. das tetragonale Salz ist unter normalen Verhältnissen die stabile Modifikation. Die Art dieser Dimorphie ist derjenigen sehr ähnlich, die am schwereren Kaliumphosphat, KD_2PO_4 , beobachtet wurde¹⁾.

¹⁾ A. R. UBBELOHDE & J. WOODWARD, Nature **114**, 632 (1939).

Es war nun zu erwarten, dass sich das tetragonale Rubidiumphosphat dielektrisch ähnlich verhält wie das isomorphe Kaliumsalz. Das ist auch tatsächlich der Fall.

Die DK des Pulvers zeigt bei relativ hohen Absolutwerten ein ausgeprägtes Maximum bei -126°C (Fig. 1). Provisorische Messungen an Einkristallen ergaben Seignette-Elektrizität in der c -Achse. Unterhalb dem Curiepunkt von $\Theta = -126^{\circ}\text{C}$ zeigt sich in dieser Richtung spontane Polarisierung und elektrische Hysteresis. Das Verhalten in der a -Achse ist qualitativ demjenigen von KH_2PO_4 ebenfalls analog, d. h. die DK steigt mit sinkender Temperatur gegen den Curiepunkt langsam an und erleidet hier einen steilen Abfall. Zu erwähnen ist ferner der starke Piezoeffekt, der beim Anlegen eines Feldes in der c -Richtung auftritt.

Das Verhalten von RbH_2PO_4 zeigt, dass das Auftreten der Seignette-Elektrizität viel weniger an eine bestimmte Raumbeanspruchung der einzelnen Gitterbestandteile, als einfach an das tetragonale Gitter vom KH_2PO_4 -Typ gebunden ist. In dieser Hinsicht besteht ein grosser Unterschied gegenüber dem Seignettesalz, bei dem schon ein geringer Zusatz des zu ihm isomorphen Rb- oder Tl-Natriumtartrates genügt, um die charakteristischen dielektrischen Anomalien zum Verschwinden zu bringen¹⁾.

Da Rb^+ und NH_4^+ praktisch die gleichen scheinbaren Ionenradien besitzen²⁾, lässt sich das spezielle Verhalten von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ nur durch den charakteristischen Bau des NH_4 -Ions und der dadurch bedingten Art der Wechselwirkung mit den andern Gitterbestandteilen deuten.

Eine rein elektrische Methode zur Messung von Piezomoduln

von W. BANTLE und B. MATTHIAS (E.T.H. Zürich).

Piezelektrizität ist an und für sich eine häufige Kristalleigenschaft. Mit der Klickmethode von GIEBE und SCHEIBE wurde der Piezoeffekt an ca. 200 verschiedenen Kristallen qualitativ nachgewiesen, aber nur von ca. 20 Kristallen kennen wir die Piezomoduln quantitativ.

Angesichts der Tatsache, dass die Entdeckung des Piezoeffekts schon mehr als 60 Jahre zurückliegt und die wenigen genauer untersuchten Piezokristalle eine ausgedehnte Verwendung in Physik und

¹⁾ M. EREMEJEFF, P. KOBKO, B. KURCHATOFF, Z. Phys. UdSSR **2**, 102 (1932).

²⁾ L. PAULING, „The Nature of the chemical Bond“.

Technik gefunden haben, ist die Zahl von 20 gemessenen Kristallen erstaunlich klein. Die Gründe dafür sind folgende:

1. Ein Piezomodul kann nur an einem Einkristall quantitativ bestimmt werden. Die Züchtung von Einkristallen ist aber meistens eine langwierige und viel Erfahrung erfordernde Arbeit.

2. Zur Messung der Piezomoduln sind zwar verschiedene Methoden bekannt, meist statische. Sie versagen aber oft schon wegen einer an und für sich kleinen Leitfähigkeit der Kristalle oder wegen der Kleinheit der Piezomoduln. Beide Nachteile spielen fast keine Rolle mehr bei dynamischen Methoden. Wenn man aber einfach periodisch das Kristallpräparat unter Druck setzt und die dadurch erzeugte Ladung misst, dann besteht die Gefahr, dass man eine Eigenfrequenz des Kristallpräparates anregt und deshalb ein falsches Resultat erhält.

Wir haben nun eine Methode ausgearbeitet, die gestattet, gerade aus dem Verhalten des Kristalls in der Nähe seiner Eigenfrequenz die Piezomoduln zu bestimmen. Die unangenehme Druckmessung fällt dabei weg und ebenso die Ladungsmessung. Der Piezomodul lässt sich berechnen aus der Dielektrizitätskonstanten und zwei ausgezeichneten Frequenzen, nämlich der Resonanz- und Antiresonanzfrequenz.

Die Resonanzfrequenz ν_R ist dadurch ausgezeichnet, dass der Strom durch den Kristall dabei maximal wird, während bei der etwas höheren Antiresonanzfrequenz ν_A der Kristall als Sperrkreis wirkt und der Strom minimal wird. Berechnet man den Frequenzabstand $\nu_A - \nu_R = \Delta\nu$, so findet man (ohne Indizes geschrieben)

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_R} = C_1 \frac{d^2}{\varepsilon \cdot s}$$

C_1 : für die Schwingungsart charakteristische Konstante.

d : Piezomodul.

ε : Dielektrizitätskonstante.

s : Elastizitätsmodul.

Ersetzt man nun noch s aus der Gleichung für die Resonanzfrequenz

$$\nu_R = \frac{C_2}{2l} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \rho}}$$

C_2 : für die Form des Kristallpräparates charakteristische Konstante;
($C_2 = 1$ für einen stabförmigen Kristall).

l : Länge des Kristalls.

ρ : Dichte.

so erhält man folgende Gleichung zur Bestimmung des Piezomoduls

$$d^2 = \frac{C_2}{C_1} \frac{1}{4 l^2 \varrho} \frac{\Delta \nu}{\nu_R^3} \cdot \varepsilon = \frac{G}{\varrho \cdot l^2} \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu_R^3} \cdot \varepsilon.$$

Die Konstante G ist nur in wenigen Fällen exakt berechenbar und muss somit an einem Kristall mit bekanntem Piezomodul bestimmt werden. Die Dielektrizitätskonstante ε lässt sich einfach mit einer Brücke messen und auch $\Delta \nu$ und ν_R lassen sich einfach und genau messen (obwohl $\frac{\Delta \nu}{\nu_R}$ für KH_2PO_4 z. B. bei 20°C nur $4,5\%$ beträgt), wenn man nicht den Hochfrequenzgenerator direkt ab-

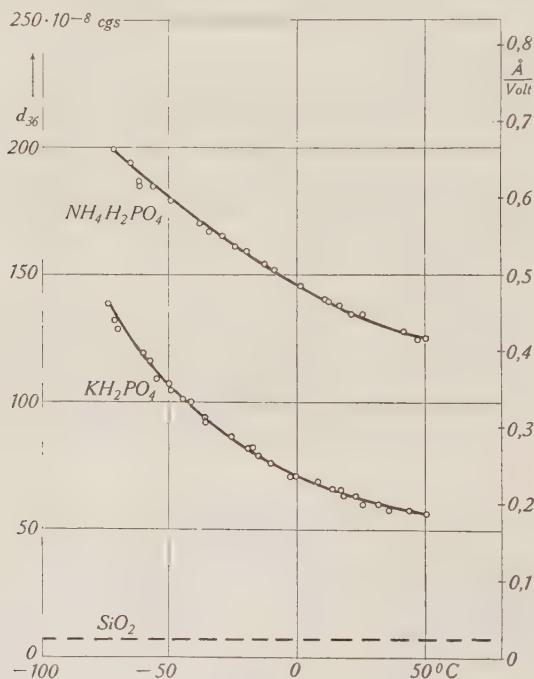


Fig. 1.

liest, sondern dessen Frequenz vergleicht mit einem Seitenband eines durch einen Tonfrequenzgenerator modulierten Hochfrequenzgenerators. Die Frequenzdifferenz $\Delta \nu$ lässt sich auf diese Weise am Tonsummer mit viel grösserer Genauigkeit ablesen.

Mit Hilfe dieser dynamischen Methode haben wir nun den Temperaturverlauf der Piezomoduln d_{36} von KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

in der Gegend der Zimmertemperatur gemessen (Fig. 1). Für 20° C hat SPITZER¹⁾ diese Substanzen bereits untersucht und seine Werte lieferten uns eine Kontrolle unserer Messmethode, indem wir aus seinen beiden Messungen zweimal die Geometriekonstante G bestimmen konnten. Die Werte von SPITZER sind für KH_2PO_4 : $d_{36} = 62,8 \cdot 10^{-8}$ cgs, für $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: $d_{36} = 135,9 \cdot 10^{-8}$ resp. $137,5 \cdot 10^{-8}$ (Mittelwert $136,7 \cdot 10^{-8}$). Mit diesen Zahlen und unseren Messungen fanden wir für KH_2PO_4 $G_K = 0,099$ cgs und für $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $G_N = 0,1016$ cgs; also Übereinstimmung innerhalb 2,6%. Für die Piezomoduln bedeutet dies sogar eine Übereinstimmung auf 1,3%, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass schon die beiden Werte, welche SPITZER für $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ angibt, um 1,2% voneinander abweichen.

Die gute Übereinstimmung von G_K mit G_N ist einerseits ein Beweis dafür, dass die Spitzerschen Werte relativ zueinander auf mindestens 1,3% richtig sind und andererseits auch unsere Messmethode mit mindestens dieser Genauigkeit arbeitet.

Ein gezüchteter Kristall mit einem Null-Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz bei Zimmertemperatur

von W. BANTLE (E.T.H. Zürich).

Von den vielen bekannten piezoelektrischen Kristallen fanden bisher nur die Substanzen Turmalin, Quarz, Seignettesalz und Monokaliumorthophosphat eine praktische Verwendung. Weitaus am häufigsten untersucht und angewandt werden Quarz- und Seignettesalzkristalle. Die meisten physikalischen Eigenschaften dieser beiden Substanzen sind dermassen verschieden, dass es kaum ein Anwendungsgebiet gibt, wo man im Zweifel sein kann, ob sich dafür Quarz oder Seignettesalz besser eignet.

Die piezoelektrischen Eigenschaften von Seignettesalz sind z. B. in der Gegend der Zimmertemperatur sehr stark temperaturabhängig, während sie für Quarz fast nicht von der Temperatur abhängen. Für die Steuerung von Hochfrequenz-Generatoren, wo es besonders auf Temperaturunabhängigkeit ankommt, lässt sich deshalb Seignettesalz nicht verwenden, um so mehr als man für Quarz seit 1929 spezielle Schnittrichtungen und Kristalldimensionen kennt, für welche sich die Resonanzfrequenz in einem gewissen Temperaturgebiet fast nicht ändert, da die Resonanzfrequenz ν in Funktion der Temperatur T eine horizontale Tangente aufweist. Der Temperaturkoeffizient $\frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T}$ wird also für eine gewisse Tempera-

¹⁾ SPITZER, Dissertation Göttingen 1938.

tur oder eventuelle sogar für ein Temperaturgebiet Null. Diese Eigenschaft gestattet z. B. erst die Konstruktion der sog. Quarzuhr.

Eine Substanz, die geeignet erscheint, Quarz in vielen Anwendungen zu ersetzen, ist Monokaliumorthophosphat (KH_2PO_4). Im Vergleich zu Seignettesalz zeichnet sich KH_2PO_4 bei Zimmertemperatur aus durch den linearen Zusammenhang zwischen Druck und Ladung, eine wesentliche kleinere Temperaturabhängigkeit der piezoelektrischen Eigenschaften und bessere mechanische Eigenschaften.

Trotzdem KH_2PO_4 einen viel kleineren Temperaturkoeffizienten der stärksten Eigenschwingung hat als Seignettesalz, kann es in dieser Beziehung mit Quarz noch nicht konkurrieren. Dieser Nachteil verhindert in einigen Fällen den Ersatz von Quarz durch KH_2PO_4 , trotz seinen Vorteilen wie: Leichte Züchtbarkeit und 10mal grösserer Piezomodul.

Vor zwei Jahren berichteten wir an dieser Stelle¹⁾ über Untersuchungen an KH_2PO_4 , die die Auffindung eines Nulltemperaturkoeffizienten zum Ziele hatten. Es wurde zwar ein solcher gefunden, aber er befindet sich leider weit unterhalb der Zimmertemperatur.

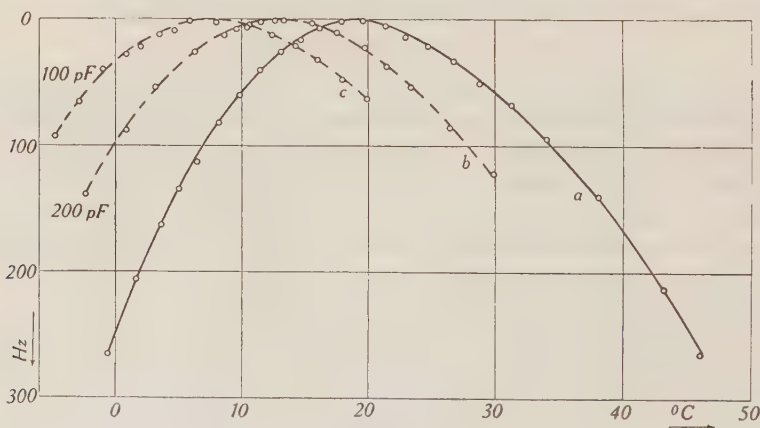


Fig. 1.

Kürzlich haben wir nun aber festgestellt, dass ein Kaliumphosphat-Kristall, bei dem der Wasserstoff durch Deuterium ersetzt ist (also KD_2PO_4) einen Nulltemperaturkoeffizienten bei $+20^\circ\text{C}$ besitzt. Wir untersuchten eine quadratische Platte, deren Plattennormale parallel der kristallographischen c -Achse verläuft und deren lange Kanten parallel den a -Achsen sind. Dimensionen: $a \cdot a \cdot c = 8,65 \cdot 8,65 \cdot 0,775 \text{ mm}^3$. Auf die Plattenflächen wurden im Vakuum

¹⁾ BANTLE, HPA. 1943, **16**, 207.

dünne Goldschichten aufgedampft, die als Elektroden dienten. Das angelegte Wechselfeld war also parallel zur c -Achse und erregte die Platte zu einer transversalen Scherschwingung.

Die maximale Frequenz der Grundschiwingung dieser Platte beträgt 116 kHz und zwar bei $+20^{\circ}\text{C}$. In Fig. 1 (Kurve a) ist die *Abweichung* von dieser Frequenz in Hertz für verschiedene Temperaturen eingetragen. Es ist daraus ersichtlich, dass diese Resonanzfrequenz gerade bei Zimmertemperatur sehr wenig von der Temperatur abhängt und bei $+20^{\circ}\text{C}$ einen Nulltemperaturkoeffizienten besitzt.

Dieser Nulltemperaturkoeffizient hat folgende Eigenheiten:

1. Durch Vorschalten eines Kondensators lässt er sich leicht nach tieferen Temperaturen verschieben. Mit 200 pF verschiebt er sich z. B. nach $+13^{\circ}\text{C}$ (Kurve b) und mit 100 pF nach $+7^{\circ}\text{C}$ (Kurve c). (Die Kurven a , b und c stellen nur die Abweichungen vom Maximalwert dar. Die Maximalwerte der Kurven b und c liegen höher als derjenige der Kurve a , was aber durch Änderung der Kristalldimensionen wieder ausgeglichen werden kann.)

2. Nach vorläufigen Messungen beträgt der Piezomodul d_{36} , der die untersuchte Eigenschwingung anregt, für KD_2PO_4 bei $+20^{\circ}\text{C}$ $d_{36} = 155 \cdot 10^{-8}$ cgs (Quarz $d_{11} = 7 \cdot 10^{-8}$ cgs). Es ist dies (ausser den Moduln von Seignettesalz, die aber verschiedene Untugenden aufweisen) der grösste Piezomodul bei Zimmertemperatur. Dieser grosse Modul ist von Vorteil, weil damit z. B. bei Verwendung des Kristalls zur Frequenzstabilisierung eines Hochfrequenzgenerators keine Schwierigkeiten in bezug auf Selbsterregung bestehen.

3. Da der Null-Temperaturkoeffizient bei einer transversalen Scherschwingung auftritt, ist die Halterung sehr einfach. Der Mittelpunkt der Platte bleibt in Ruhe und der Kristall kann deshalb dort durch zwei Stifte gehalten werden, welche gleichzeitig zur Spannungszuführung dienen.

4. Man könnte denken, die hohen Gestehungskosten des schweren Wassers, welches man zur Züchtung von KD_2PO_4 -Kristallen braucht, würden die Kristallpräparate sehr stark verteuern. Der Wert des D_2O , welches in dem von uns untersuchten Kristall steckt, beträgt jedoch nur 10 Rp. bei einem angenommenen Preis von Fr. 5.— pro Gramm D_2O .

Eigenschwingungen dünner quadratischer Kristallplatten

von H. MÄHLY (E.T.H. Zürich).

Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Schnittrichtung und Dimensionen einer Kristallplatte und ihrer wichtigsten Resonanzfrequenzen ist zur Vorausberechnung piezoelektrischer Resonatoren sowie zur Bestimmung unbekannter Elastizitätsmoduln von Bedeutung.

Versuche, eine einfache Lösung der Differentialgleichung und der Randbedingungen zu finden, führten nur in einem Spezialfall zu einem richtigen Resultat. Im allgemeinen muss versucht werden, mit Hilfe der aus dem RITZschen Verfahren¹⁾ entwickelten und von COLLATZ²⁾ übersichtlich zusammengestellten Methoden eine Näherungslösung zu finden, was aber zu sehr mühsamen numerischen Rechnungen zwingt, wenn man ein einigermaßen genaues Resultat erhalten will.

Ich habe mich mit *Längsschwingungen* einer dünnen, quadratischen Platte beschäftigt, d. h. mit solchen Schwingungen, bei denen die Punkte der Mittelebene sich nur in dieser verschieben, nicht also mit Biegungs- oder Torsionsschwingungen. Ferner wurde nur ein sehr einfacher Fall anisotroper, Platten behandelt, wo in der VOIGTSchen Bezeichnung für die Elastizitätsmoduln und wenn 1' und 2' die Kantenrichtungen der Platte bezeichnen, $s'_{16} = s'_{26} = 0$ und $s'_{11} = s'_{22}$, was z. B. für zwei Schnitte des Kaliumphosphats und einen von Quarz der Fall ist. Darin sind natürlich auch isotrope Platten eingeschlossen, bei denen noch die Beziehung $s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$ hinzutritt.

Es gibt drei wichtige Grundschwingungen einer solchen Platte: Zwei eigentliche Längsschwingungen, die in erster Näherung berechnet werden können als die Schwingungen zweier durch den Querkontraktionskoeffizienten (POISSONSche Konstante) gekoppelter Stäbe, und eine Scherungsschwingung, bei der sich die quadratische Platte ungefähr zu einem Rhombus deformiert.

Die langsamere Längsschwingung, bei der sich die Platte gleichzeitig in der 1'-Richtung ausdehnt und in der 2'-Richtung zusammenzieht und umgekehrt, ist längst bekannt und exakt berechenbar.

Die schnellere Längsschwingung dagegen, bei welcher Ausdehnung sowie Kontraktion in beiden Richtungen gleichzeitig er-

¹⁾ W. RITZ, Gesammelte Werke, Paris 1911, S. 192—316 oder auch Ann. d. Ph. (4) **28**, 737—786, 1909.

²⁾ L. COLLATZ, Zeitschrift f. angew. Math. u. Mech. **19**, 224, 1939.

folgen, ist nur näherungsweise berechenbar. Zum Vergleich der Resultate beschränke ich mich auf die isotrope Platte. Fig. 1 zeigt verschiedene Näherungen für das Quadrat der Resonanzfrequenz in Funktion der Poissonschen Konstanten μ . Aus Gründen, die ich in diesem Rahmen nicht auseinandersetzen kann, ist nicht $\omega^2(\mu)$ selbst, sondern $\frac{\omega^2(\mu)}{\omega_0^2}$ aufgetragen, wo $\omega_0^2 = E/\varrho l^2 (1 - \mu^2)$; dabei bedeuten E die in der *Technik* Elastizitätsmodul genannte Grösse, also $1/s_{11}$, ϱ die Dichte und l die Kantenlänge der Platte. GIEBE und BLECHSCHMIDT¹⁾ haben versucht, die Frequenz dieser Schwingung als Koppelschwingung zweier Stäbe anzunähern und BECHMANN²⁾ erhält auf andere Weise dasselbe Resultat, das aber

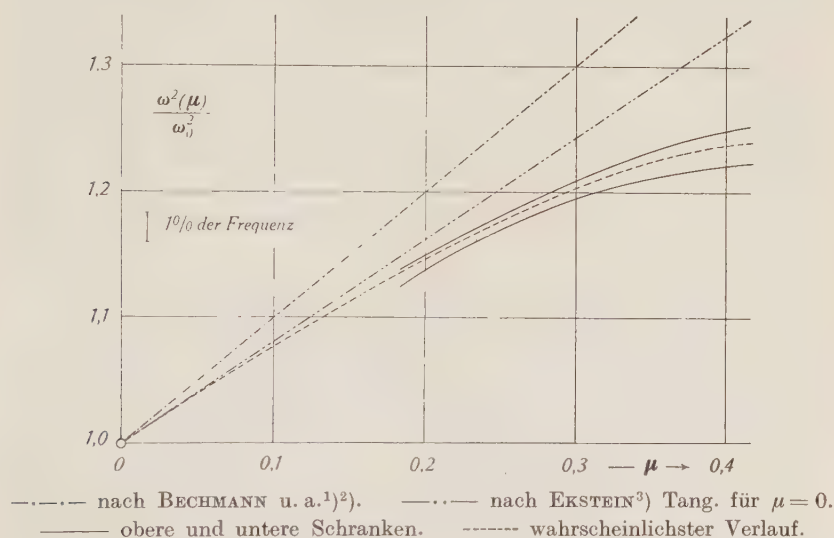


Fig. 1.

Zweite Grundschiwingung (schnellere Längsschiwingung), Eigenwert in Funktion der Poissonschen Zahl μ , Vergleich der verschiedenen Näherungen.

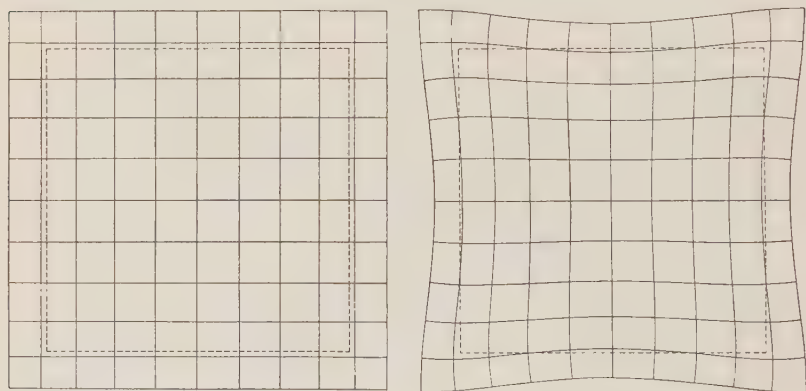
keine gute Näherung darstellt. Ich habe versucht, erstens eine bessere Näherung zu finden und zweitens eine Fehlerabschätzung. Die nach dem RITZschen Verfahren berechneten Näherungen werden immer zu gross, d. h. sie bilden *obere* Schranken für den gesuchten Eigenwert. Um auch eine *untere* Schranke zu gewinnen, ist es notwendig, einen die Randbedingungen erfüllenden Ansatz zu finden. Das war mir aber mit trigonometrischen Funktionen nicht

¹⁾ E. GIEBE und E. BLECHSCHMIDT, Ann. d. Ph. (5) **18**, 460, 1933.

²⁾ R. BECHMANN, Zschr. f. Ph. **117**, 180, 1941; **118**, 515, 1942; **120**, 107, 1942.

möglich und ich habe daher ein 10gliedriges Polynom aus den ersten Potenzen von x und y verwendet, das nach Einführung der Randbedingungen noch drei freie Konstanten aufweist. Die Einführung des Potenzansatzes hatte den Nachteil, dass selbst der exakt berechenbare Eigenwert für $\mu = 0$ sowie die Tangente in diesem Punkt auch nur *angenähert* wurden, allerdings jener auf 10 und diese auf 7 Stellen genau. Zwischen $\mu = 0,2$ und $0,4$ erhielt ich nicht nur die gewünschte untere Schranke, sondern auch eine wesentlich verbesserte obere.

Vor kurzem erhielt ich Kenntnis von einer Arbeit von EKSTEIN¹⁾, der die RITZschen Gleichungen neu ableitet und damit sehr einfach eine Formel erhält, die in erster Näherung richtig ist, d. h. die Tangente für $\mu = 0$ darstellt. Der Ansatz erfüllt allerdings



---- Rand der Platte im Ruhezustand.

— Im Ruhezustand äquidistantes Netz.

Fig. 2.

Zweite Grundschiwingung (schnellere Längsschiwingung), links nach EKSTEIN, rechts neue Berechnung für isotrope Platte mit $\mu = 0,3$.

die Randbedingungen nicht und es wird auch keine Fehlerabschätzung durchgeführt. Ich habe Frequenz und Verzerrungsbild nach EKSTEIN zum Vergleich in den beiden Figuren eingezeichnet. Die Fehler für die *Frequenz* erreichen bei $\mu = 0,3$ folgende Werte:

Mittelwert zwischen den beiden neugerechneten

Schranken	max. 0,3%
EKSTEINSche Näherung	min. 1,4%
GIEBE-BLECHSCHMIDT- und BECHMANNSche Formel	min. 3,7%

¹⁾ H.EKSTEIN, Phys. Rev. **66**, 108, 1944.

Da der Querkontraktionskoeffizient des in Frage kommenden Quarzschnitts sehr klein ist, reichen die bisherigen Messungen nicht aus, um die vorliegenden Näherungen zu prüfen; hingegen sind genaue Messungen an dem geeigneteren *Kaliumphosphat* in Vorbereitung.

Elektrische Leitfähigkeit des Siliziumkarbids

von A. BRAUN und G. BUSCH (E.T.H. Zürich).

1. Versuche zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Siliziumkarbids sind von verschiedenen Autoren unternommen worden. Die bisherigen Ergebnisse sind jedoch sehr grossen Streuungen unterworfen, welche auf die verschiedenartigen Versuchsbedingungen zurückgeführt werden müssen. Neben Abweichungen vom Ohmschen Gesetz wurden häufig Oberflächen- und Volumen-Gleichrichter-Effekte beobachtet, Phänomene, welche zweifellos durch *Fremdschichten* an der Oberfläche des SiC verursacht werden. Die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurden daher von uns eingehend untersucht.

2. Die elektrische Leitfähigkeit σ wurde an ca. 20 *einkristallinen*, aus grossen SiC-Kristallen geschliffenen prismatischen Stäbchen von ca. 1 mm² Querschnitt und 5—10 mm Länge gemessen. Ihre Farbe variierte von schwach gelb bis tief schwarz. Zur Prüfung des Ohmschen Gesetzes dient ein hochohmiges Differentialgalvanometer, durch dessen eine Wicklung der Strom fliesst, der durch das Kristallstäbchen geschickt wird. An der zweiten Wicklung liegt die mittels *Platin-Sonden* am Kristall abgegriffene Potentialdifferenz. Die Anordnung ist als Nullmethode ausgebildet und liefert für Stromdichten zwischen 10⁻⁵ und 1 A/cm² die *exakte* Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes innerhalb einer Fehlergrenze von 1/100. Das Auftreten einer Oberflächengleichrichtung ist bei unserer Versuchsanordnung prinzipiell ausgeschlossen; dagegen hätte sich ein allfälliger Volumen-Gleichrichter-Effekt bemerkbar machen müssen. Dieser existiert jedoch nach unseren Messungen *nicht*.

3. Der Temperaturgang der Leitfähigkeit wurde zwischen ca. 80° K. und 1400° K. verfolgt. Bei tiefen Temperaturen bzw. kleinen Leitfähigkeiten der Kristalle steigt der Übergangswiderstand zwischen den Sonden und dem SiC-Kristall rasch an. Um die Messungen unabhängig von der Grösse des Sondenwiderstandes durchführen zu können, wurde die Potentialdifferenz zwischen den Son-

den mit Hilfe eines Elektrometerverstärkers gemessen. Dieser gestattete genaue Messungen bei Sondenwiderständen bis zu 10^{10} Ohm.

Die Leitfähigkeit und ihr Temperaturgang sind an ein und demselben Kristallstäbchen in jedem Falle streng reproduzierbar, variieren jedoch je nach der Färbung der Kristalle ausserordentlich stark. Bei Zimmertemperatur ergeben sich Leitfähigkeitswerte zwischen ca. 10^{-14} und $5 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Bei hohen Temperaturen durchläuft σ ein Maximum. Dies rührt davon her, dass die Zahl der freien Elektronen mit steigender Temperatur exponentiell ansteigt, ihre Beweglichkeit jedoch stark abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit von σ wird durch ein Gesetz von der Form

$$\sigma(T) = a \cdot T^{-n} \cdot e^{-\frac{\Delta B}{2kT}}$$

gut wiedergegeben. Für ΔB ergeben sich Werte zwischen 0,3 und 2,3 eV. Der Exponent n ist für die schwarze Modifikation 2,5, für die übrigen 3.

4. Zwischen der Mengenkonstanten a und der thermischen Anregungsenergie ΔB besteht für SiC-Kristalle, deren Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur kleiner als ca. $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist, ein Zusammenhang, wie er schon von MEYER und NELDEL¹⁾ für verschiedene Halbleiter gefunden worden ist, nämlich

$$\ln a = c_1 + c_2 \cdot \Delta B$$

Diese Gesetzmässigkeit, welche für Störhalbleiter weitgehend allgemeine Gültigkeit zu besitzen scheint, ist bis jetzt theoretisch nicht begründet worden. Sie ergibt sich aber, wie in einer ausführlichen Arbeit gezeigt werden wird, wenn die Theorie der Fehlordnung in Kristallen in konsequenter Weise auf das Problem der Elektronenhalbleitung angewendet wird.

K-Einfang und Positronenemission von Cu^{61} und Cu^{64}

VON H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich).

Ein gegen Positronenemission instabiler Kern ${}_Z K^A$ kann ausser durch β^+ -Emission auch durch K -Einfang in den isobaren Kern ${}_{Z-1} K^A$ übergehen. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von K -Einfang und β^+ -Emission ist auf Grund der Fermischen Theorie des

¹⁾ W. MEYER und H. NELDEL, Zschr. techn. Phys. **18** (1937), 588.

β -Zerfalls für erlaubte β -Übergänge von MÖLLER¹⁾ u. a. berechnet worden. Es ist in empfindlicher Weise von der Ladungszahl Z und der oberen Grenze W_0 des β^+ -Spektrums abhängig.

ALVAREZ²⁾ hat nachgewiesen, dass die beiden Positronenstrahler Cu⁶¹ (3,4 h) und Cu⁶⁴ (12,8 h) auch durch K -Einfang in stabile Ni-Isotope übergehen. Ausserdem zeigt Cu⁶⁴ noch β^- -Emission. Bei den Umwandlungen von Cu⁶¹ und Cu⁶⁴ handelt es sich um erlaubte Übergänge. Das β^+ -Spektrum des Cu⁶⁴ ist von TYLER³⁾ im magnetischen Spektrographen ausgemessen und die obere Grenze zu $E_{\max} - (W_0 - 1) \text{ mc}^2 \equiv 0,659 \pm 0,003 \text{ MeV}$ ermittelt worden. Die obere Grenze des Cu⁶¹ β^+ -Spektrums ist von RIDENOUR und HENDERSON⁴⁾ durch Absorptionsmessungen zu $E_{\max} = 0,94 \text{ MeV}$ bestimmt worden. Das Verhältnis λ der Wahrscheinlichkeiten von K -Einfang und Positronenemission

$$\lambda = \frac{\omega_K}{\omega_+} = \frac{F_K}{F_+}$$

mit

$$F_K = \pi \Gamma (3 + 2 S) (Z\alpha)^{3+2S} (W_0 + W_K)^2$$

und

$$F_+ = \int_0^{p_0} e^{-\pi \frac{Z\alpha \cdot W}{p}} \cdot \left| \Gamma \left(1 + S + i \frac{Z\alpha \cdot W}{p} \right) \right|^2 \cdot p^{2+2S} (W_0 - W)^2 \cdot dp$$

berechnet sich mit den angegebenen Werten der Positronen-Maximalenergien durch exakte numerische Auswertung dieser Formeln zu $\lambda_{\text{Cu}^{61}} = 0,744$ und $\lambda_{\text{Cu}^{64}} = 2,26$, daraus $\lambda_{\text{theor}} = \frac{\lambda_{\text{Cu}^{64}}}{\lambda_{\text{Cu}^{61}}} = 3,0$.

Nach dem Vorgange von ALVAREZ²⁾ bestimmten wir das Verhältnis $\lambda_{\text{exp}} = \frac{\lambda_{\text{Cu}^{64}}}{\lambda_{\text{Cu}^{61}}}$ aus der vergleichenden Messung der Intensitäten von Ni-K-Strahlung und Annihilationsstrahlung der beiden radioaktiven Cu-Isotope:

$$\lambda_{\text{exp}} = \frac{(Z_x/Z_\gamma)_{\text{Cu}^{64}}}{(Z_x/Z_\gamma)_{\text{Cu}^{61}}}.$$

Eine solche Relativmessung ist leichter genau auszuführen als die Messung der einzelnen λ -Werte.

Die radioaktiven Kupfer-Präparate wurden durch Protonenbestrahlung von Nickel im Cyclotron hergestellt. Die Aktivität des

1) C. MÖLLER, Phys. Z. d. Sowjetunion **11**, 9 (1937).

2) L. W. ALVAREZ, Phys. Rev. **54**, 486 (1938).

3) A. W. TYLER, Phys. Rev. **56**, 125 (1939).

4) L. N. RIDENOUR und W. J. HENDERSON, Phys. Rev. **52**, 889 (1937).

aus dem bestrahlten Ni als CuS chemisch abgetrennten Präparates wird, nachdem die ebenfalls durch Protonenbestrahlung induzierten kurzen Halbwertszeiten abgeklungen sind, mit einem dünnwandigen Zählrohr gemessen (Glimmerfenster von $2,0 \text{ mg cm}^{-2}$, Distanz Quelle—Zählrohr 10 cm). Ein Magnetfeld von $1500 \text{ Amp. cm}^{-1}$ verhindert, dass β -Teilchen ins Zählrohr gelangen. Die mit Al-Absorbern gemessene Absorptionskurve der Strahlung setzt sich aus zwei exponentiellen Komponenten zusammen, deren Absorptionskoeffizienten genau der Ni—K-Strahlung und der 510 KeV -Annihilationsstrahlung entsprechen. Messungen, jeweils mit dem

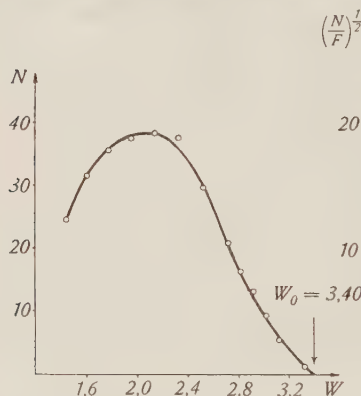


Fig. 1.

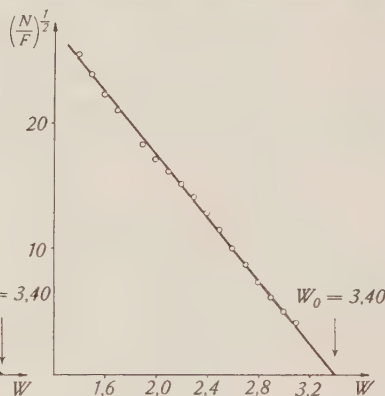
Positronenspektrum des Cu^{61} .

Fig. 2.

Fermidiagramm des $\text{Cu}^{61}\text{-}\beta^+$ -Spektrum.

gleichen Präparat und in der gleichen Anordnung ca. 3 h und 30 h nach Ende Bestrahlung ausgeführt, ergaben:

$$\left(\frac{Z_x}{Z_\gamma}\right)_{\text{Cu}^{61}} = 0,33 \quad \left(\frac{Z_x}{Z_\gamma}\right)_{\text{Cu}^{64}} = 1,82,$$

d. h.

$$A_{\text{exp}} = 5,5 \pm 0,3$$

in Übereinstimmung mit dem von ALVAREZ¹⁾ angegebenen Wert $A = 5$.

Es war noch zu verifizieren, dass, wie bisher vorausgesetzt, sowohl Cu^{61} wie Cu^{64} keine Kern- γ -Strahlung aussenden (GENTNER und SEGRÈ²⁾, VAN VOORHIS³⁾). Zu diesem Zwecke wurde in einer Standardanordnung mit Cu^{61} und mit Cu^{64} -Präparaten die (γ, γ) -Koinzidenzrate $R = \frac{K(\gamma, \gamma)}{Z_\gamma}$ bestimmt. (Quelle symmetrisch

¹⁾ L. W. ALVAREZ, Phys. Rev. **54**, 486 (1938).

²⁾ W. GENTNER und E. SEGRÈ, Phys. Rev. **55**, 814 (1939).

³⁾ S. N. VAN VOORHIS, Phys. Rev. **50**, 895 (1936).

zwischen den γ -Zählrohren mit Pb-Kathode). Innerhalb der Fehlergrenzen wurde für die beiden Cu-Isotope derselbe Wert $R = (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ gefunden, übereinstimmend mit dem in der gleichen Anordnung für reine Annihilationsstrahlung (C^{11} , F^{18}) gemessenen Wert $R_{\text{Ann. Str.}}$.

Da die Diskrepanz des experimentellen Wertes A_{exp} und des mit $E_{\text{max}} = 0,94$ MeV (nur aus Absorptionsmessungen bestimmt) berechneten Wertes A_{theor} nach der guten Übereinstimmung des experimentellen Wertes mit dem theoretischen Wert beim 6,7 h $\text{Cd}^{107, 109}$ schwer zu verstehen war, haben wir das Positronenspektrum des Cu^{61} mit dem magnetischen Halbkreispektrographen gemessen. Fig. 1 zeigt das Spektrum, Fig. 2 das entsprechende Fermidiagramm. Aus diesem ergibt sich als obere Grenze der Wert $W_0 = 3,40$ mc² ($E_{\text{max}} = 1,225 \pm 0,015$ MeV) in genauer Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Wert. Mit diesem neu bestimmten genauen Wert der Maximalenergie des Cu^{61} -Spektrums berechnet sich $\lambda_{\text{Cu}^{61}}$ zu 0,278 und damit ergibt sich

$$A_{\text{theor}} = \frac{2,26}{0,278} = 8,1.$$

Die relativ nicht sehr grosse Abweichung des experimentellen Wertes vom theoretischen Wert (30 %) kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass im Gegensatz zum 6,7 h $\text{Cd}^{107, 109}$ ($W_0 = 1,62$) bei den Cu-Isotopen Cu^{61} ($W_0 = 3,40$) und Cu^{64} ($W_0 = 2,13$) die der angegebenen theoretischen Formel zugrunde liegende Näherung nicht genügend ist. Dass beim Cu^{61} oder Cu^{64} ein komplizierteres Zerfallsschema vorliegt, ist wenig wahrscheinlich.

Prüfung der Fermischen Theorie durch Messung der relativen Wahrscheinlichkeit von K-Einfang und Positronenemission des 6,7 h $\text{Cd}^{107, 109}$

von H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich).

Die Strahlung des 6,7 h $\text{Cd}^{107, 109}$ wird untersucht. Es wird nachgewiesen, dass sich das 6,7 h Cd nicht nur durch K-Einfang, sondern auch durch e^+ -Emission umwandelt. Das e^+ -Spektrum wird mit dem magnetischen Halbkreispektrographen gemessen und die obere Grenze zu $E_{\text{max}} = (0,32 \pm 0,01)$ MeV bestimmt. Aus der relativen Anzahl der Positronen des 6,7 h Cd und der Konversions-elektronen der zu 99% in der Elektronenhülle konvertierten 93,5 keV- γ -Strahlung seines 44 sec Ag^* -Folgeprodukts wird das

Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von K -Einfang und e^+ -Emission zu $\lambda = w_K/w_+ = 320 \pm 30$ bestimmt. Dieser Wert ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem nach der *Fermischen Theorie*

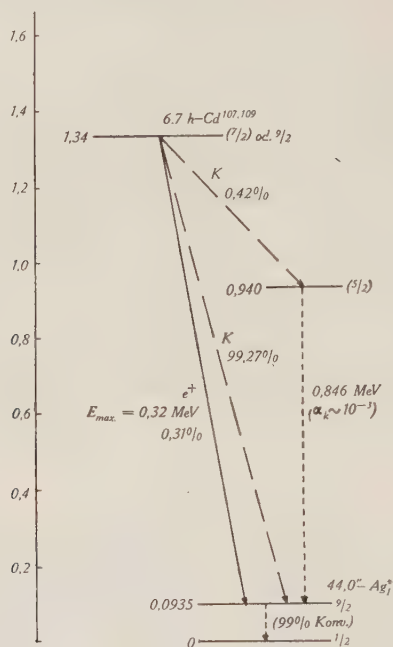


Fig. 1.

berechneten Wert $\lambda = 342$, während etwa der Kopplungsansatz von KONOPINSKI-UHLENBECK einen *60mal zu grossen* Wert ergibt.

Eine ausführlichere Arbeit erscheint demnächst in der *Helv. Phys. Acta*.

Die metastabilen Zustände der Silberkerne Ag^{107} und Ag^{109}

von H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich).

Bei der Bestrahlung von Silber mit Protonen entsteht durch (p,n) -Reaktion ausser dem $6,7 \text{ h Cd}^{107, 109}$ noch eine zweite Cd-Aktivität von sehr viel längerer Lebensdauer. HELMHOLZ¹⁾, der dieses langlebige Radiocadmium durch die $(d,2n)$ -Reaktion erzeugte und seine Halbwertszeit zu $(158 \pm 7) \text{ d}$ bestimmte, wies nach, dass sich vom 158 d Cd ebenso wie vom $6,7 \text{ h Cd}$ ein Ag^* -Folgeprodukt von

¹⁾ A. C. HELMHOLZ, *Phys. Rev.* **60**, 415, 1941.

40 sec Halbwertszeit abtrennen lässt. Das Elektronenspektrum des aus dem 158 d $\text{Cd}^{107, 109}$ entstehenden Ag^* zeigte Konversionslinien einer 86 keV- γ -Strahlung, während das Spektrum des aus dem 6,4 h $\text{Cd}^{107, 109}$ entstehenden Ag^* die Konversionslinien einer 93 keV- γ -Strahlung zeigt.

Wenn der Unterschied der Anregungsenergien 93 keV und 86 keV, wie HELMHOLZ annimmt, nicht auf eine Messungenauigkeit zurückzuführen ist, so handelt es sich bei den Ag^* -Folgeprodukten des 6,7 h Cd und des 158 d Cd um verschiedene Isotope. Die beiden stabilen Ag-Kerne besitzen dann metastabile Zustände von fast genau gleicher Lebensdauer und Anregungsenergie. Wir haben mit dem β -Spektrographen das Elektronenspektrum eines radioaktiven Cd-Präparates, welches aus mit 6,5 MeV Protonen bestrahltem Ag chemisch abgetrennt worden war, zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen und das Vorhandensein deutlich getrennter Liniengruppen festgestellt, von denen die eine der 6,7 h-Periode, die andere der 158 d-Periode folgt.

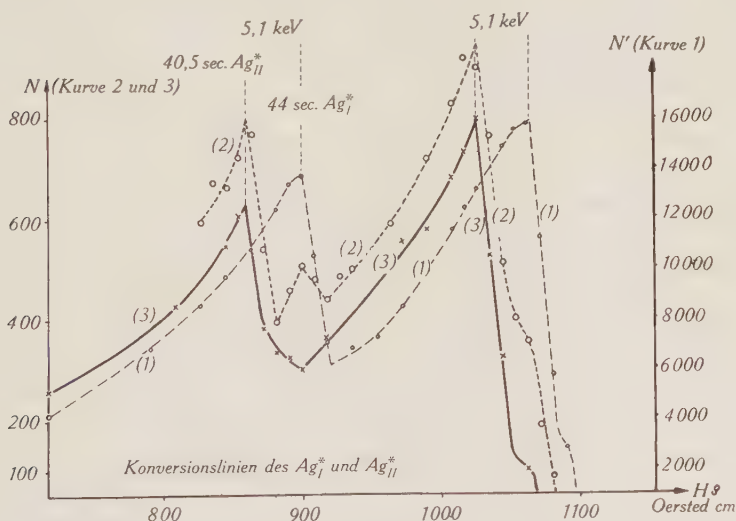


Fig. 1.

- Kurve 1. Gemessen wenige Stunden nach dem Ende der Bestrahlung; 95% der Konversionselektronen gehören zur 6,7 h-Periode (Ag_I^*), 5% zur 158 d-Periode (Ag_{II}^*).
- Kurve 2. 40,5 h später: nur noch 23% gehören zur 6,7 h-Periode, 77% zur 158 d-Periode.
- Kurve 3. 7 d nach dem Ende der Bestrahlung: die 6,7 h-Periode ist vollständig abgeklungen.

Kurve 1 zeigt die K - und L -Konversionslinien einer 93,5 keV-Strahlung des aus dem 6,7 h Cd entstehenden Ag_I^* , Kurve 3 die K - und L -Konversionslinien einer 88,4 keV-Strahlung des aus dem 158 d Cd entstehenden Ag_{II}^* , während die in einem mittleren Zeitpunkt gemessene Kurve 2 gleichzeitig beide Linienpaare zeigt. Die Energiedifferenz der Linienpaare, also die Differenz der Anregungsenergien der beiden Ag-Isomere beträgt

$$\Delta E = (5,1 \pm 0,2) \text{ keV.}$$

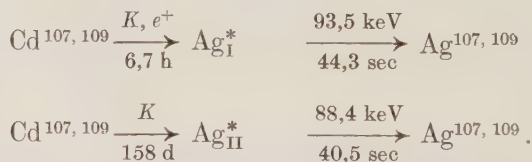
Die erwähnte bemerkenswerte Eigenschaft der beiden, sich durch ein Neutronenpaar voneinander unterscheidenden stabilen Ag-Kerne ist damit eindeutig erwiesen.

Auch zwischen den Halbwertszeiten der beiden Ag-Isomere Ag^{107} und Ag^{109} besteht nur ein geringer Unterschied. Für die Bestimmung der Halbwertszeit des Folgeproduktes des 158 d Cd (Ag_{II}^*) wurde das Ag nach völligem Abklingen der 6,7 h-Aktivität als AgCl chemisch vom Cd getrennt; für die Bestimmung der Halbwertszeit des Folgeproduktes des 6,7 h Cd wurde das Ag sofort nach einer nur wenige Minuten dauernden Bestrahlung isoliert. Sorgfältige Messungen ergaben

$$\tau_{\text{Ag}_I^*} = (44,3 \pm 0,2) \text{ sec}$$

$$\tau_{\text{Ag}_{II}^*} = (40,5 \pm 0,7) \text{ sec.}$$

Wir haben also die folgenden Umwandlungsreihen:



Absorptionsmessungen der weichen γ -Strahlung des 158 d Cd in Blei zeigen, dass diese Strahlung ein wenig energiereicher ist als die K -Kante des Pb bei 88,23 keV, in Übereinstimmung mit dem durch magnetische Analyse des Konversionselektronenspektrums bestimmten Wert 88,4 keV.

Ein ausführlicher Bericht über die Strahlung des langlebigen radioaktiven Cadmiums erscheint in der H.P.A.

Die radioaktive Umwandlung des Cr^{51}

VON H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich).

Durch Bestrahlung von Ti^{48} haben WÄLKE, THOMPSON und HOLT¹⁾ durch (α, n) -Prozess ein radioaktives Chromisotop mit einer Halbwertszeit von 26,5 Tagen erhalten. Sie wiesen nach, dass sich dieses Cr^{51} durch K-Einfang in V^{51} umwandelt. Sie vermuteten ausserdem eine schwache Positronenemission und deuteten die beobachtete γ -Strahlung zum Teil als Annihilationsstrahlung.

Wir konnten das 26,5 Tage Cr^{51} durch (p, n) -Prozess erzeugen. Cr^{51} -Präparate (100 μ -Curie) wurden durch mehrstündige Bestrahlung von Vanadium mit 6,5 MeV Protonen hergestellt und vom Vanadium chemisch abgetrennt.

Neben der V-K-Röntgenstrahlung wird eine γ -Strahlung von (330 ± 1) keV beobachtet. Die Absorptionskurve der γ -Strahlung in Blei fällt bis zu einem Zehntausendstel der Anfangsintensität exponentiell mit einem Absorptionskoeffizienten von $3,63 \text{ cm}^{-1}$ ab, der einer Energie von (332 ± 10) keV entspricht. Die genaue Energie der Linie wurde durch Ausmessen des Spektrums der Konversionselektronen im magnetischen Halbkreispektrographen bestimmt. Die 330 keV- γ -Linie ist zu ungefähr 2% in der K- und L-Schale konvertiert, was nach der Formel von DANCOFF und MORRISON²⁾ einer Drehimpulsänderung $\Delta l = 2 - 3$ entspricht. Die relative Intensität der V-K-Strahlung und der 330 keV-Linie wurde durch Vergleich mit dem Intensitätsverhältnis der Ni-K-Strahlung und der Annihilationsstrahlung des Cu^{61} und Cu^{64} bestimmt. 3% der Umwandlungen des Cr^{51} führen in das 330 keV-Niveau.

Neben den Konversionselektronen der 330 keV-Linie wurden im Spektrographen K- und L-Konversionselektronen einer (237 ± 1) keV-Linie gefunden. Obwohl diese Konversionslinie etwa fünfmal intensiver ist als die Konversionslinie der 330 keV-Strahlung, zeigen die Absorptionsmessungen der γ -Strahlung keine Andeutung einer 237 keV-Komponente. Aus dem Verlauf der Absorptionskurve ist zu schliessen, dass die Zahl der 237 keV- γ -Quanten mindestens 10mal kleiner als die Zahl der 330 keV- γ -Quanten ist. Der Konversionskoeffizient $\alpha = \frac{N_e}{N_e + N_a}$ der 237 keV- γ -Linie ist also von der Grössenordnung eins.

Positronenemission des Cr^{51} konnte nicht nachgewiesen werden. Auch zeigen γ - γ -Koinzidenzmessungen nicht die geringste An-

¹⁾ H. WÄLKE, F. C. THOMPSON, J. HOLT, Phys. Rev. **57**, 171, 1940.

²⁾ S. M. DANCOFF, P. MORRISON, Phys. Rev. **55**, 122, 1939.

deutung von Annihilationsstrahlung. Emission von Positronen dürfte also energetisch nicht möglich sein.

Eine γ -Linie von 1 MeV, die WÄLKE, THOMPSON und HOLT beobachteten, kann nicht dem Cr^{51} , das nach unseren Messungen keine härtere γ -Strahlung als 330 keV emittiert, zugeschrieben werden. Aus Absorptionsmessungen bestimmt sich die maximale Reichweite der von Cr^{51} emittierten Elektronen zu $0,095 \text{ g/cm}^2 \text{ Al}$, entsprechend einer Energie von 350 keV. Danach sind die Konversionselektronen der 330 keV- γ -Linie die energiereichsten der vom Cr^{51} ausgesandten Elektronen.

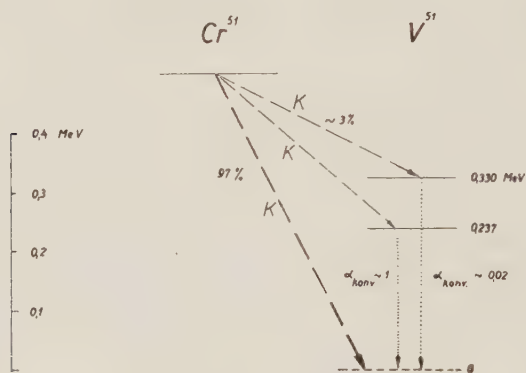


Fig. 1.

Die Figur 1 zeigt das Termschema der Umwandlung des Cr^{51} , das sich aus unseren Messungen ergibt.

Der Zerfall des UX_2 und die UX_2 - UZ -Isomerie

von H. BRADT und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich).

Um zu einem detaillierteren Verständnis der UX_2 - UZ -Isomerie zu gelangen, wurde die β - und γ -Strahlung des UZ , insbesondere unter Verwendung der Koinzidenzmethode, untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in dem Schema des UZ -Zerfalls der Fig. 1, das *qualitativ* mit dem von FEATHER und BRETSCHER¹⁾ aufgestellten Schema übereinstimmt, dargestellt. Insbesondere erweist sich eindeutig, dass UX_2 der angeregte metastabile, UZ der Grundzustand des Pa_{91}^{234} ist.

¹⁾ N. FEATHER und E. BRETSCHER, Proc. Roy. Soc. **165**, 530, 1938.

Im β -Spektrum des UX konnten zwei sehr schwache β -Linien von 372 keV und 387 keV nachgewiesen werden, die als L - und M -Konversionslinien einer vom UX_2 emittierten, sehr stark konvertierten ($0,394 \pm 0,005$) MeV- γ -Strahlung anzusehen sind. Durch Aussendung dieser Strahlung geht das normalerweise durch Aus-

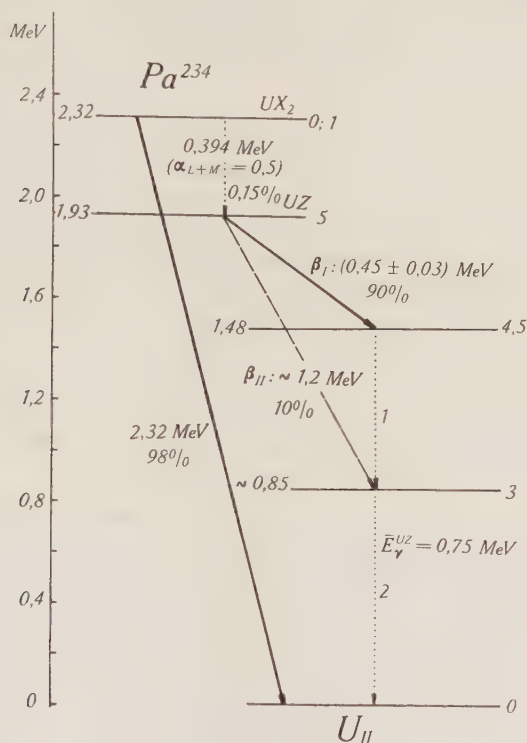


Fig. 1.

sendung eines Zerfallselektrons sich umwandelnde UX_2 in 0,15% aller Fälle in den Grundzustand UZ über. Die beobachtete γ -Lebensdauer des UX_2

$$\tau = \frac{\tau_{\beta}}{\kappa_{UZ:UX_2}} = 13 \text{ h}$$

ist in guter Übereinstimmung mit der für einen Drehimpulsunterschied $J_{UZ} - J_{UX_2} = 5 \hbar$ und für eine Anregungsenergie $E_{UX_2} - E_{UZ} = 0,394 \text{ MeV}$ nach der Drehimpulstheorie berechneten Halbwertszeit

von $\tau \sim 9$ h. Auch der experimentelle Wert der Konversionswahrscheinlichkeit der 0,394 MeV- γ -Linie in der *L*- und *M*-Schale

$$\frac{N_{L+M}^e}{N^q + N^e} = 0,5 \pm 0,1$$

ist von der Grössenordnung des für elektrische 2⁵-Polstrahlung zu erwartenden Werts. Ein ausführlicher Bericht erscheint in den H. P. A.

Bestimmung von Kernmassen unter Zuhilfenahme von β - γ -Koinzidenzen

von E. BLEULER, P. SCHERRER und W. ZÜNTI (E.T.H. Zürich).

Bei der Berechnung der Masse eines radioaktiven Kerns aus seiner Zerfallsenergie tritt häufig eine Zweideutigkeit auf, wenn der β -Zerfall von γ -Quanten begleitet ist, da nicht zum vornherein entschieden werden kann, ob die γ -Energie zur maximalen β -Energie hinzugefügt werden muss oder nicht. Absorptionsmessungen der β - γ -Koinzidenzen ermöglichen den Entscheid (vgl. z. B. MAIER-LEIBNITZ¹). Wir untersuchten mit dieser Methode einige Isotope, über deren Zerfall Unklarheit herrschte.

1. Al^{28} (hergestellt mit den Li-D-Neutronen des Tensators aus $Si^{28}(n,p)$). Die β -Energie beträgt 3,0 MeV, die γ -Energie 2,1 MeV. Aus Kernreaktionen wird eine Zerfallsenergie von $5,53 \pm 0,39$ MeV berechnet, welche gut mit der Summe von β - und γ -Energie übereinstimmt; dieser Schluss ist jedoch nicht zwingend (vgl. Isotopenbericht 1942²). Unsere Messungen zeigen, dass der β -Übergang tatsächlich immer auf ein angeregtes Niveau von Si^{28} führt, so dass die Zerfallsenergie $5,1 \pm 0,25$ MeV beträgt. Aus der Masse des Al^{28} von $27,99017 \pm 0,00032$) folgt die Masse des Si^{28} zu $27,9850 \pm 0,0004$.

2. Mg^{27} (aus $Al^{27}(n,p)$). Bekannt ist die β -Energie von 1,75 MeV und ein γ -Quant von 1,05 MeV. Auch dieser Kern zerfällt immer in ein angeregtes Niveau des Al^{27} . Aus der Zerfallsenergie von $2,8 \pm 0,25$ MeV und der Masse des Al^{27} von $26,99167 \pm 0,00010$ wird die Masse des Mg^{27} zu $26,9929 \pm 0,00025$ berechnet.

3. N^{16} . Dieses Isotop wurde durch Bestrahlung von Wasser hergestellt: $O^{16}(n,p)N^{16}$. Das aktivierte Wasser floss von der Be-

¹) MAIER-LEIBNITZ, Zschr. f. Phys. **122**, 233 (1944).

²) FLÜGGE und MATTAUCH, Phys. Zschr. **44**, 181 (1943).

strahlungskammer dauernd durch eine Kapillare in die Messapparatur, so dass trotz der kurzen Halbwertszeit von 7,4 sec eine konstante Quelle von beträchtlicher Stärke zur Verfügung stand. In der Literatur wird für N^{16} eine Grenzenenergie des β -Spektrums von 6 MeV angegeben; aus der Reaktion $F^{19}(n, \alpha)N^{16}$ wurde andererseits auf eine Zerfallsenergie von 8,27 MeV geschlossen. Beide Angaben sind zu niedrig. Die Koinzidenzmessungen zeigen ein Teilspektrum mit einer Reichweite von $2,2 \pm 0,1$ g/cm² Al, während $27 \pm 5\%$ der Übergänge in den Grundzustand des O^{16} führen. Die Reichweite dieses Spektrums beträgt $5,7 \pm 0,5$ g/cm² Al. Die entsprechende maximale β -Energie kann nicht direkt bestimmt werden, da für diese grosse Reichweite keine Energie-Reichweite-Beziehung bekannt ist. Dagegen beträgt die Grenzenenergie des Teilspektrums nach der Formel von FEATHER 4,4 MeV, während man für die γ -Energie durch Messung der Absorption der Sekundärstrahlung ungefähr 5 MeV erhält. Für die Zerfallsenergie können wir daher vorläufig einen Wert von $9,5 \pm 1$ MeV angeben.

Über zwei Aktivitäten S^{37} und P^{34} , die durch schnelle Neutronen in Chlor induziert werden

von W. ZÜNTI und E. BLEULER (E.T.H. Zürich).

Für das Schwefelisotop der Masse 37 hatten DICKSON und KONOPINSKI¹⁾ eine Halbwertszeit von ca. 10 sec vorausgesagt. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER²⁾ versuchten dieses Isotop durch Bestrahlung von Chlor mit Neutronen einer Ra-Be-Quelle zu erhalten und sie konnten in der Tat eine bisher unbekannte Aktivität mit 15 sec Halbwertszeit beobachten. Eine chemische Abtrennung gelang wegen der geringen Intensität nicht.

Als der Tensator³⁾ in stande war, eine mehr als tausendfache Neutronenintensität zu liefern, griffen wir das Problem wieder auf. Die Halbwertszeit wurde genauer zu $12,4 \pm 0,2$ sec ermittelt; sie stimmt fast überein mit derjenigen eines Phosphorisotops, das man bei Bestrahlung von Schwefel mit schnellen Neutronen erhält. CORK und MIDDLETON⁴⁾ geben für diesen Phosphor 12,7 sec an, während eigene Messungen wieder 12,4 sec ergaben.

¹⁾ DICKSON und KONOPINSKI, Phys. Rev. **58** (1940), 949.

²⁾ HUBER, LIENHARD und WÄFFLER, H.P.A. **15** (1942), 314.

³⁾ Hochspannungsanlage, geliefert von der Micafil A.-G.

⁴⁾ CORK und MIDDLETON, Phys. Rev. **58** (1940), 474.

Die chemische Abtrennung erfordert sehr rasche Fällungsmethoden, die von Dr. E. JACOBI entwickelt und ausgeführt wurden, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten. Eine kochende KCl- oder NaCl-Lösung wurde kurz bestrahlt und der Schwefel innert 40 sec als BaSO_4 gefällt, mit negativem Resultat. Der Phosphor wurde als Phosphormolybdat gefällt, das einen schnell filtrierbaren Niederschlag ergibt. Hier wurde die 12,4-sec-Aktivität in beträchtlicher Stärke gefunden. Die Zeitspanne zwischen Ende Bestrahlung und Messbeginn konnte auf etwa 30 sec gesenkt werden. Da der n, α -Prozess bei Cl^{35} auf den bekannten langlebigen P^{32} führt, kann es sich nur um die Reaktion $\text{Cl}^{37}(n, \alpha) \text{P}^{34}$ handeln. Bei der Bestrahlung von Schwefel bildet sich P^{34} durch den n, p -Prozess aus S^{34} , der zu 4% vorkommt.

Die Absorptionsmessungen wurden wegen der kurzen Halbwertszeit mittels der Durchflussmethode an CCl_4 vorgenommen. Es wird eine schwache γ -Strahlung ausgesandt; das β -Spektrum ist komplex. Die β - γ -Koinzidenzmessungen ergaben ein Teilspektrum mit 3,2 MeV Grenzenenergie, während der grössere Teil, etwa 90% der β -Strahlen, direkt in den Grundzustand führt. Ihre Maximalenergie wurde zu 5,0 MeV ermittelt.

Bei den Messungen an diesem Phosphorisotop bemerkten wir die Anwesenheit einer längeren Periode. Subtrahiert man von der Abklingkurve des bestrahlten Chlors die bekannten Aktivitäten von P^{34} , Cl^{34} , Cl^{38} , P^{32} und S^{35} , so bleibt ein rein exponentieller Abfall mit 5,0 min Halbwertszeit übrig. Die chemische Abtrennung zeigt, dass diese Aktivität einem Schwefelisotop zukommt und zwar dem S^{37} , da nach KAMEN¹⁾ der S^{35} mit einer 88-Tage-Periode zerfällt. Dass die 5 min-Aktivität nach Bestrahlung von Schwefel $\text{S}^{36}(n, \gamma) \text{S}^{37}$ nicht nachgewiesen werden kann, bedeutet keinen Widerspruch, da S^{36} nur zu 0,016% vorkommt.

Die Absorptionsmessungen wurden an der chemisch abgetrennten Aktivität durchgeführt. Die Halbwertszeit ergab sich dabei zu $5,04 \pm 0,02$ min. Eine starke γ -Strahlung ist vorhanden, deren Energie, gemessen nach der Methode von BOTHE, 2,8 MeV beträgt. Das β -Spektrum ist komplex.

Die Analyse der Absorptionskurve in Verbindung mit Koinzidenzmessungen ergibt folgendes: Eine 10% starke Gruppe mit 4,3 MeV Maximalenergie führt direkt in den Grundzustand, während 90% einem Teilspektrum mit 1,6 MeV angehören. Danach sollten

¹⁾ KAMEN, Phys. Rev. **60** (1941), 537.

γ -Quanten von 3,3 MeV auftreten. In Anbetracht der Unsicherheit der Featherschen Relation bei hohen Energien ist die Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert befriedigend.

Über den Schroteffekt und die Empfangs-Empfindlichkeit bei Laufzeitröhren

von F. LÜDI (Brown Boveri & Co., Baden, Aarg.).

Wenn ein Elektron m influenzierende Übergänge zwischen Elektrodenpaaren macht, so ergibt die Rechnung für Frequenzen die gleich oder einem ganzen Vielfachen der Frequenz der Elektronenbewegung sind, einen m^2 mal verstärkten Schroteffekt

$$\overline{J_{\text{Schrot}}^2} = 2 e I m^2 \Delta f$$

gegenüber dem bekannten Wert bei normalen Empfängerröhren. Für Frequenzen, die jedoch klein im Vergleich zu den Laufzeit-schwingungen sind (bei Gleichrichtung, Überlagerung und nachfolgender Verstärkung) ergibt die allgemeine Schrotgleichung den normalen Schroteffekt.

Die Berechnung der Empfangsempfindlichkeit führt formal auf dieselbe Beziehung wie für Empfangsröhren im Langwellengebiet.

$$\frac{N}{kT \Delta f} = \frac{2 e}{kT} \frac{I m^2}{S^2 R_k}.$$

Die Empfindlichkeit ist die kleinste Leistung N , ausgedrückt in Einheiten kT und pro Hertz-Bandbreite, welche von der Antenne am Eingangskreis mit dem Parallelwiderstand R_k zur Verfügung gestellt werden muss, um vom Röhrenrauschen unterschieden werden zu können. I ist der Anodenstrom und S die Steilheit der Röhre. Für Laufzeitröhren mit Elektronenfokussierung (Klystron, Magnetfeldröhre mit hochgeteilter Anode) gilt für die Steilheit

$$S = \frac{I \omega \tau}{2 U_0}$$

($\omega \tau$ = Laufwinkel, U_0 = Beschleunigungsspannung). Für Bremsfeldröhre, Zweischlitzmagnetfeldröhre ist die Steilheit durch die Richtkennlinie bestimmt. Für das Klystron ist $m = 1$ (einmaliger

Elektronenübergang). Für die Vielschlitzmagnetfeldröhre ist die Laufzeit bis zur Anode $\tau = m T_0$ (T_0 = Rollkreisperiode), so dass hierfür gilt

$$S = \frac{\pi I \omega m}{U_0 \omega_0}$$

m fällt in der Empfindlichkeitsgleichung weg, massgebend ist nur die Steilheit pro Grundperiode, d. h. pro Segmentpaar.

Die Ausrechnung gibt für verschiedene Beispiele bei gleichem R_k ca. 20 k Ω :

Klystron	$N/\Delta f$	= 2700 kT
Vielschlitzmagnetfeldröhre		= 1100 kT
Umlaufresonanzverfahren mit Überlagerungsempfang		
nach H. JUNGFER		= 60 kT
Pentode im Langwellengebiet		= 0,3 kT

Die ausführliche Publikation folgt später.

Über eine Umwandlung höherer Art in Trihydrogen-Perjodat-Kristallen

von P. Baertschi.

(6. III. 1945.)

Zusammenfassung. Die Trihydrogenperjodate $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ werden auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit KH_2PO_4 dielektrisch untersucht. Dabei zeigen sich auffallende Anomalien in dem Sinn, dass beide Salze in einem bestimmten Temperaturintervall ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$: $246^\circ \div 255^\circ \text{ K}$, $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$: $210^\circ \div 240^\circ \text{ K}$) eine Umwandlung erleiden, die von einer stark polarisierbaren Hochtemperaturform zu einer Tieftemperaturmodifikation mit kleiner DK führt. Der Verlauf dieses Übergangs wird besonders an $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ -Einkristallen, deren Zucht beschrieben ist, genau verfolgt.

In den kritischen Temperaturgebieten treten auch grosse Anomalien der spezifischen Wärme auf, die schon von STEPHENSON qualitativ festgestellt wurden und in der vorliegenden Arbeit gemessen werden.

Eine röntgenographische Untersuchung an $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ergibt weder eine Strukturänderung noch eine anomale Gitterausdehnung im Umwandlungsgebiet.

Die Perjodate werden anhand der festgestellten Eigenschaften mit den Vertretern der KH_2PO_4 -Struktur verglichen. Daraus lässt sich folgern, dass die Umwandlung in den Perjodaten, sowie die ihr sehr ähnliche in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, grundsätzlich auf denselben strukturellen Prozess zurückgeführt werden kann, wie die Vorgänge im Curiegebiet von KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 . Alle diese Umwandlungen lassen sich qualitativ als kooperatives Phänomen der Wasserstoffbindung deuten, das durch die Wechselwirkung der $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Dipole zustande kommt.

Aus dem ähnlichen dielektrischen Verhalten von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ mit HCl folgt ferner eine nahe Verwandtschaft mit den Rotationsumwandlungen in Dipolmolekulkristallen.

I. Einleitung.

1. Umwandlungen höherer Art.

In zahlreichen Festkörpern begegnet man eigenartigen Umwandlungen, die sich im Gegensatz zu den isotherm verlaufenden Phasenübergängen, wie z. B. der Modifikationsänderung von Schwefel $\text{S}_{\text{rhomb.}} \xrightarrow{95,6^\circ} \text{S}_{\text{monoklin}}$ in einem endlichen Temperaturintervall abspielen und allgemein als Umwandlungen höherer Art bezeichnet werden¹⁾. Das Umwandlungsintervall, dessen Breite je nach Stoff von Bruchteilen eines Grads (z. B. in H_2S) bis zu 30° (NaNO_3) variieren kann, ist charakterisiert durch eine Anomalie der Molwärme im Sinne eines Maximums von endlicher Höhe. Wie die

Erfahrung zeigt, gehört in diesem Gebiet zu jeder Temperatur ein stabiler Zustand des Stoffes, wobei diese Zuordnung in vielen Fällen aber nur dann reproduzierbar ist, wenn das kritische Gebiet in derselben Richtung durchlaufen wird. Diese Erscheinung der thermischen Hysterese äussert sich also dadurch, dass sich Abkühlungs- und Erwärmungskurven einer Zustandsgrösse nicht decken, sondern eine Hysteresisschleife einschliessen (vgl. Fig. 2), die sich durch bemerkenswerte Stabilität²⁾ auszeichnet.

Die Anomalie der spezifischen Wärme ist wohl das einzige gemeinsame Merkmal der Umwandlungen höherer Art. Die übrigen Begleiterscheinungen sind von Fall zu Fall sehr verschieden, was auch für die jeweils zugrunde liegenden strukturellen Vorgänge gilt. Soweit diese überhaupt bekannt sind, handelt es sich dabei stets um Übergänge Ordnung \longleftrightarrow Unordnung. Die damit verbundene Entropie-Änderung gibt sich durch das erwähnte Maximum der spezifischen Wärme zu erkennen.

Umwandlungen höherer Art treten auf in den Ferromagnetika (am Curiepunkt), in vielen Metallegierungen als sogenannte Order-disorder-Prozesse und ferner in gewissen amorphen Stoffen wie z. B. Kautschuk. Bei Molekül- und Ionenkristallen sind zwei Umwandlungstypen bekannt, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind und deshalb etwas eingehender besprochen seien.

a) *Rotationsumwandlungen*³⁾.

Diese Bezeichnung beruht auf der Annahme, dass gewisse Moleküle oder Ionen, die bei tiefen Temperaturen nur Torsionsschwingungen um bestimmte Gleichgewichtslagen ausführen können, innerhalb des Umwandlungsgebiets frei drehbar werden. Diese Interpretation stammt von PAULING⁴⁾, während SCHÄFER⁵⁾ den Begriff „Rotation“ nur im Sinne einer Übergangsmöglichkeit von einer stabilen Einstellung des Rotators in eine andere auffasst. Er geht von der Vorstellung aus, dass bei tiefen Temperaturen eine bereichsweise Orientierung der Moleküle vorliegt, die einem Minimum an Energie entspricht. Der andere Grenzfall bei hohen Temperaturen ist dadurch gegeben, dass hier jedes Molekül alle ihm zukommenden Gleichgewichtslagen einnehmen kann, unabhängig von der gleichzeitigen Einstellung seiner Nachbarn. Dieser energetisch höhere Zustand stellt also eine vollständige Unordnung dar. SCHÄFER führt nun eine Kopplung der Rotatoren ein, die physikalisch aussagt, dass um so mehr Energie nötig ist, um einen bestimmten Ordnungsgrad zu stören, je grösser dieser ist. Es gelingt ihm damit, durch geeignete Wahl der verfügbaren Parameter, die

Breite des Umwandlungsintervalls den beobachteten Werten anzupassen und den Verlauf der anomalen spezifischen Wärme qualitativ richtig wiederzugeben. Dagegen konnte seine Theorie bis jetzt quantitativ noch nicht bestätigt werden.

Rotationsübergänge sind in Molekulkristallen recht häufig, während sie in Ionenverbindungen bisher nur am NH_4^+ - und NO_3^- -Ion beobachtet wurden. Die Höhe der Umwandlungstemperaturen hängt im wesentlichen von der Grösse der Gitterkräfte sowie vom Trägheitsmoment der Rotatoren ab. Man findet deshalb einen Anstieg in der Reihe:

↓ Molekulgitter	CH_4 20° K,	SiH_4 63°,	CF_4 77°
↓ Dipolgitter	HBr 87°,	HCl 100°,	H_2S 103°
↓ Ionengitter	NH_4^+ 170°—250°,	NO_3^- ~ 500° K	

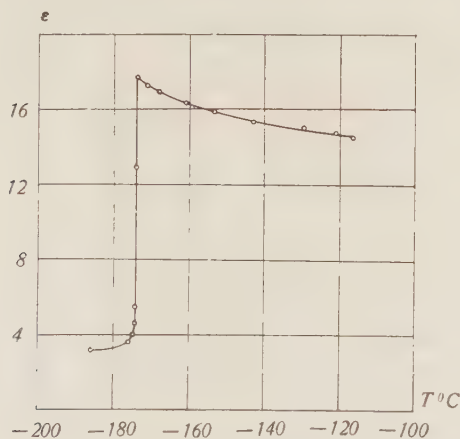


Fig. 1.

DK von HCl (nach SMYTH & HITCHCOCK).

Über die beim Umwandlungsprozess auftretenden Erscheinungen lässt sich auch innerhalb dieser Gruppe, abgesehen von der stets vorhandenen Anomalie der spezifischen Wärme, nichts allgemeines aussagen. Bei gewissen Stoffen beobachtet man anomale Gitterausdehnung, geringe Symmetrieänderungen oder thermische Hysterese, während in andern diese Kennzeichen wieder fehlen.

In Dipolkristallen (HCl , HBr , HJ , H_2S) treten ferner grosse dielektrische Effekte auf. Die Hochtemperaturmodifikationen sind relativ stark polarisierbar. Ihre hohe Dielektrizitätskonstante (DK) sowie deren Abnahme mit steigender Temperatur lässt sich aus der Anwesenheit permanenter, beweglicher Dipole gut verstehen.

Mit dem Einfrieren der Rotatoren fällt die DK in diesen Stoffen steil ab, wie es Fig. 1 für HCl nach einer Messung von SMYTH und HITCHCOCK⁶⁾ zeigt.

Ein qualitativ ähnliches dielektrisches Verhalten wie das der Dipolkristalle weisen auch viele NH_4 -Salze bei ihrer Umwandlung auf^{7) 8) 9)}. Da das NH_4 -Ion an sich keinen Dipol darstellt, ist die DK der meisten Ammoniumsalze auch im Hochtemperaturzustand niedrig und ihr Abfall dementsprechend klein. In Fig. 2 ist eine

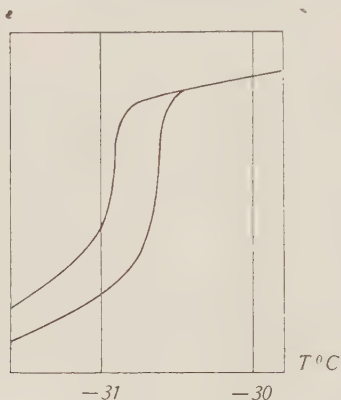


Fig. 2.

DK von NH_4Cl (nach DINICHERT).

ungeeichte Messung der DK von NH_4Cl (Pulver) nach DINICHERT⁹⁾ wiedergegeben. Für Zimmertemperatur wurde von JAEGER¹⁰⁾ der Wert $\epsilon = 6,9$ gemessen.

Eine seltsame Umwandlung, deren Mechanismus noch vollkommen ungeklärt ist, wurde von BUSCH¹¹⁾ in den Ammoniumsalzen $NH_4H_2PO_4$ (bei 155° K) und $NH_4H_2AsO_4$ (bei 220°) gefunden. Sie unterscheidet sich wesentlich vom normalen Rotationsübergang des NH_4 -Ions, scheint aber doch den Charakter einer Umwandlung höherer Art zu haben. Das typische Merkmal ist hier der steile Abfall der — im Gegensatz zu andern NH_4 -Salzen — hohen DK , die in der a -Richtung oberhalb des Umwandlungsgebiets noch bedeutend grössere Werte erreicht als in den Dipolmolekulkristallen (vgl. Fig. 5 und Fig. 1). Leider lässt sich der Temperaturgang der DK an Einkristallen bei der Umwandlung nicht verfolgen, da diese dabei mechanisch zerstört werden. An Kondensatoren aus gepresstem Kristallpulver konnten wir jedoch feststellen, dass die Tieftemperaturmodifikationen eine relativ kleine DK besitzen, die beim Erwärmen wieder auf ihren ursprünglichen

hohen Wert ansteigt. Von BANTLE¹²⁾ wurde ferner eine grosse Anomalie der Molwärme qualitativ nachgewiesen. Trotzdem der Übergang äusserlich sichtbar erfolgt, liess sich dabei röntgenographisch durch Pulveraufnahmen keine Gitteränderung feststellen¹³⁾. Das legt die Vermutung nahe, dass sich an den strukturellen Vorgängen im wesentlichen nur der Wasserstoff beteiligt.

Das dielektrische Verhalten dieser Ammoniumsalze ist speziell auch deswegen interessant, weil es einen Übergang zu den seignette-elektrischen Eigenschaften der isomorphen Kaliumsalze, KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 , darstellt.

b) Die seignette-elektrische Umwandlung.

Die dielektrischen Anomalien der Seignette-Elektrika übertreffen diejenigen aller andern Stoffe bei weitem. Sie bilden das elektrische Analogon zu den ferromagnetischen Erscheinungen und sind wie diese dadurch charakterisiert, dass in einem bestimmten Temperaturgebiet spontane Polarisation auftritt. Ein derartiges Verhalten zeigt das rhombische Seignette-Salz in der a -Achse zwischen -18° und $+23^\circ$ ¹⁴⁾. Während hier die spontane Polarisation auch beim sog. untern Curiepunkt verschwindet, fand Busch¹¹⁾ im

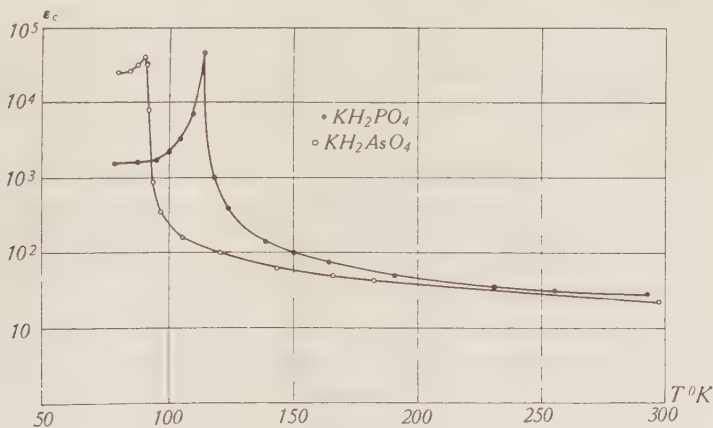


Fig. 3.

$DK \epsilon_c$ von KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 (nach Busch).

primären Phosphat und Arsenat des Kaliums Stoffe, die nur einen obern Curiepunkt besitzen. Dieser liegt für KH_2PO_4 bei 123°K , für KH_2AsO_4 bei 97°K mit den Maximalwerten der DK von 47500 resp. 36500 in der seignette-elektrischen c -Achse der tetragonalen Kristalle. Der Temperaturverlauf der $DK \epsilon_c$ ist für beide Salze in Fig. 3 nach den Messungen von Busch wiedergegeben. Unter-

halb des Curiepunkts tritt starke Feldabhängigkeit der DK sowie elektrische Hysteresis auf, während dies oberhalb nicht der Fall ist. Bei hohen Temperaturen entspricht der Verlauf der DK durchaus demjenigen der isomorphen NH_4 -Salze oberhalb ihrer Umwandlung (Fig. 5).

Viele Erscheinungen der Seignette-Elektrizität lassen sich unter der Annahme beweglicher, elektrischer Dipole im Gitter durch phänomenologische, dem Ferromagnetismus entnommene Gesetze recht gut beschreiben. So besteht beispielsweise eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem von der Weiss'schen Theorie geforderten Verlauf der spezifischen Wärme beim Auftreten der spontanen Polarisierung in KH_2PO_4 und dem von BANTLE¹²⁾ experimentell bestimmten. BUSCH¹¹⁾ zeigte ferner, dass sich sowohl der Verlauf der $DK \epsilon_c$ oberhalb des Curiepunkts Θ als auch der Temperaturengang der Sättigungspolarisation unterhalb von Θ durch eine sinngemässe Erweiterung der Weiss'schen Theorie interpretieren lässt.

Mit diesen Ergebnissen kann die Existenz beweglicher Dipole im KH_2PO_4 -Gitter als gesichert gelten. Ferner darf nach den bisherigen Erfahrungen als feststehend angenommen werden, dass der Wasserstoff an der Bildung dieser Dipole massgebend beteiligt ist. Neben andern Tatsachen spricht dafür hauptsächlich der grosse Isotopeneffekt, der beim Ersatz von H durch D im Seignette-Salz¹⁵⁾ und besonders stark im KH_2PO_4 ¹²⁾ als Curiepunktsverschiebung auftritt.

Trotzdem die H-Atome röntgenographisch nicht lokalisiert werden können, lässt sich im KH_2PO_4 -Gitter etwas über ihre wahrscheinlichste Lage aussagen²²⁾: Da ein H-Atom zwischen zwei elektronegativen Ionen unter Bildung der sogenannten Wasserstoffbindung abstandsverkürzend wirkt, ist es naheliegend, derartige O—H—O-Brücken auch zwischen den kürzesten Sauerstoffabständen zweier benachbarter PO_4 -Tetraeder anzunehmen (vgl. Fig. 7).

Die Eigenschaften der Wasserstoffbindung (H-Bindung) in anorganischen Verbindungen wurden hauptsächlich von BERNAL und MEGAW¹⁶⁾, PAULING¹⁷⁾, HUGGINS¹⁸⁾ und BRIEGLER¹⁹⁾ untersucht und diskutiert. Sie tritt nur zwischen stark elektronegativen Elementen (F, O, N) auf und beruht einestils auf elektrostatischer Anziehung, andernteils auf Austausch-Wechselwirkung. Ihre Potentialkurve kann, je nach der Art der beiden elektronegativen Partner und ihrem Abstand, zwei oder auch nur ein Minimum aufweisen. Für die O—H—O-Brücke im KH_2PO_4 -Gitter lassen sich demnach die zwei in Fig. 4 wiedergegebenen Fälle denken.

Beide Konfigurationen können zur Bildung beweglicher Dipole führen:

Die asymmetrische O—H . . . O-Brücke von Fall *a* stellt einen Dipol mit zwei Einstellmöglichkeiten in Richtung der O—O-Zentralen dar. Dieses Modell bildet eine Grundlage der von SLATER²⁰⁾ entwickelten statistischen Theorie über die Seignette-Elektrizität in KH_2PO_4 .

Beim Potentialverlauf *b* wäre ein Dipol nur bei gewinkelter O—H \ O-Gruppierung denkbar. Er könnte in diesem Fall jede Stellung senkrecht zur O—O-Zentralen einnehmen. Die Möglichkeit

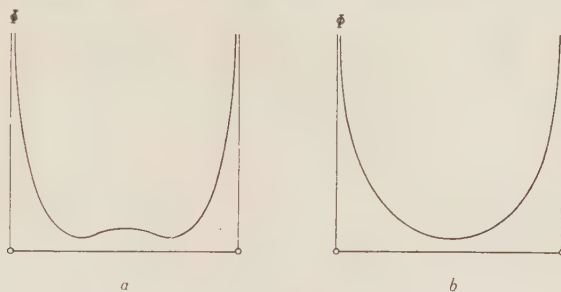


Fig. 4.

des Auftretens derartiger Dipole in KH_2PO_4 wurde von HABLÜTZEL¹⁵⁾ diskutiert. Er folgert diese Vorstellung aus einer theoretischen Überlegung von HUGGINS¹⁸⁾, nach welcher die Potentialkurve bei Sauerstoffabständen $d_{0-0} < 2,65 \text{ \AA}$, also auch im KH_2PO_4 mit $d_{0-0} = 2,54 \text{ \AA}$, nur ein Minimum besitzt (Fall *b*). Gegen die allgemeine Gültigkeit dieses Kriteriums lässt sich aber einwenden, dass Bindungsverhältnisse und Effektivladungen der Sauerstoffatome, die einer H-Bindung angehören, von Stoff zu Stoff stark variieren können.

Welches der beiden Dipolmodelle der Wirklichkeit nun besser entspricht, lässt sich auf Grund der Anisotropie der *DK* entscheiden.

Wie Fig. 5 zeigt, gilt für alle vier isomorphen Vertreter der KH_2PO_4 -Struktur bei hohen Temperaturen:

$$\varepsilon_c < \varepsilon_a$$

Da es sich um relativ grosse Werte der *DK* handelt, die mit steigender Temperatur langsam abfallen, ist anzunehmen, dass hier im wesentlichen noch Dipolpolarisation vorliegt. Setzen wir für die folgende qualitative Betrachtung eine isotrope Polarisierbarkeit des Untergrundes, sowie vollständiges Fehlen jeder Kopplung zwischen

den Dipolen voraus, so ist die Anisotropie der DK offenbar nur noch von der Lage der II-Bindungen abhängig. Von diesen wissen wir, dass sie gegen die Ebene \perp zur c -Achse einen sehr kleinen Winkel ($\varphi < 5^\circ$) bilden.

Besteht nun eine Verschiebbarkeit der Protonen parallel zu den raumfesten O—O-Zentralen (Fig. 4a), so wird der Beitrag der O—H . . . O-Dipole zur Polarisation in der c -Richtung bedeutend kleiner sein als der nach a . Es ist also $P_c < P_a$, was mit der Anisotropie der DK $\varepsilon_c < \varepsilon_a$ übereinstimmt.

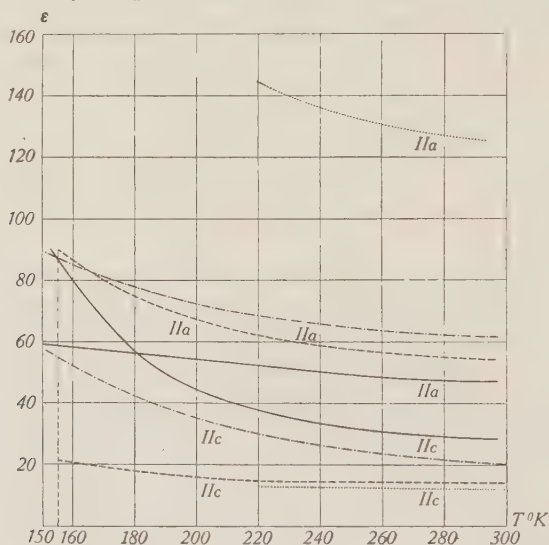


Fig. 5.

DK von KH_2PO_4 und seinen Isomorphen (nach BUSCH).

— KH_2PO_4 - - - KH_2AsO_4 - - - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$.

Wählt man dagegen das Modell b (Fig. 4b), mit den möglichen Dipolstellungen \perp zur O—O-Zentralen, so ergibt sich, wie leicht einzusehen ist, $P_c > P_a$, im Widerspruch zum experimentellen Befund.

Die Anisotropie der DK in den KH_2PO_4 -Isomorphen lässt sich also am einfachsten durch eine hohe Polarisierbarkeit der H-Bindung in ihrer Längsrichtung deuten. Der Grund, wieso dies nur für hohe Temperaturen gilt, ist folgender:

Die einer Polarisation nach c bzw. nach a entsprechenden Protonenanordnungen sind energetisch nicht gleichwertig. Bei den Seignette-Elektrika KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 stellt die Polarisation in der c -Richtung sicher einen Zustand minimaler Energie dar, weil dieser bei tiefen Temperaturen eindeutig bevorzugt wird (spon-

tane Polarisation nach c). Die Kopplung der Dipole, die sich mit sinkender Temperatur immer stärker bemerkbar macht, äussert sich deshalb durch einen im Vergleich zu ϵ_a viel steilern Anstieg von ϵ_c gegen den Curiepunkt hin. Die beiden DK -Kurven schneiden sich also in einem bestimmten Punkt ($KH_2PO_4 \rightarrow 183^\circ K$, $KH_2AsO_4 \rightarrow 118^\circ$) und nur oberhalb dieser Temperatur ergibt sich das Vorzeichen der Anisotropie aus der Dipolanordnung, während bei tiefern Temperaturen der Energieunterschied der beiden H-Konfigurationen massgebend ist.

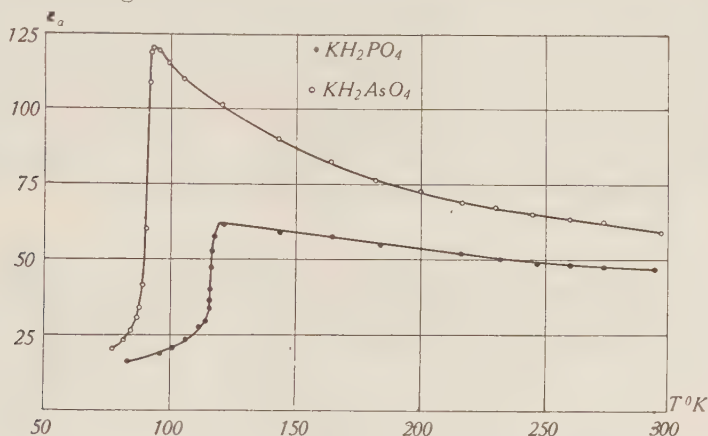


Fig. 6.

$DK \epsilon_a$ von KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 (nach BUSCH).

Bemerkenswert bei KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 ist der steile Abfall von ϵ_a am Curiepunkt (Fig. 6). Er lässt sich so verstehen, dass bei tiefern Temperaturen die durch das innere Feld in der c -Richtung gehaltene Protonenanordnung durch ein nach a wirkendes äusseres Feld nicht mehr beeinflusst werden kann.

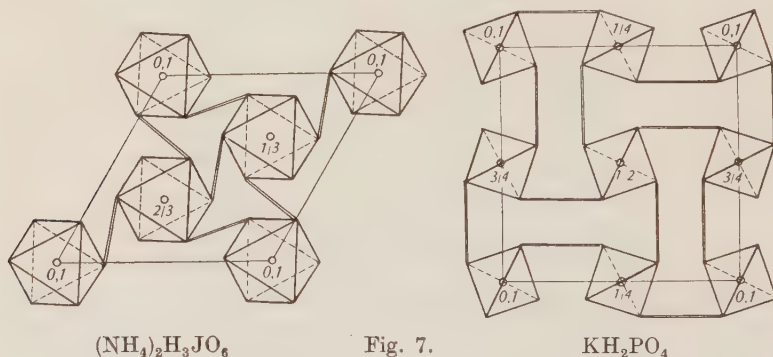
2. Struktur analogie von KH_2PO_4 und $(NH_4)_2H_3JO_6$.

Interessant war nun die Frage, ob noch andere wasserstoffhaltige Substanzen existieren, die ähnliche Anomalien zeigen wie KH_2PO_4 und seine Isomorphen. Am aussichtsreichsten schien in diesem Sinn die Untersuchung der Trihydrogen-Perjodate $X_2H_3JO_6$ zu sein, von denen das Ammoniumsalz $(NH_4)_2H_3JO_6$ nach der Strukturanalyse von HELMHOLZ²¹⁾ ganz analog gebaut ist wie $NH_4H_2PO_4$. Ob noch andere Trihydrogenperjodate ein derartiges Gitter besitzen, ist unsicher, immerhin lässt sich dies vom Silber-salz, $Ag_2H_3JO_6$ auf Grund seiner phänomenologischen Isomorphie mit $(NH_4)_2H_3JO_6$ vermuten. Beide Substanzen kristallisieren im

rhomboedrischen System C_{3i} : $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $\text{Li}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ konnten ihrer Schwerlöslichkeit wegen bis jetzt nicht als Kristalle gewonnen werden, die eine Symmetriestimmung zuließen²⁵⁾. Ein Kaliumsalz $\text{K}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist seltensamerweise gar nicht bekannt.

Die Struktur von Ammoniumperjodat lässt sich kurz wie folgt beschreiben:

Die JO_6 -Gruppen bilden etwas nach c gedehnte Oktaeder mit dem Jod als Zentralatom. Mit Zwei Flächen \perp zur c -Achse genügen sie der Gesamtsymmetrie C_{3i} und bilden eine dreifach primitive Elementarzelle, wie sie in Fig. 7a als Projektion auf eine Ebene $\perp c$ dargestellt ist. Der Wasserstoff bildet Brückenbindungen (Doppellinien in Fig. 7) zwischen den sich am nächsten liegenden Sauerstoffatomen ($d_{0-0} = 2,60 \text{ \AA}$) zweier benachbarter Oktaeder. Die NH_4 -Kationen liegen auf den nach c gerichteten J—J-Zentralen in $1/3$ und $2/3$ Identitätsabstand von einem Jodatome.



In ähnlicher Weise bilden im KH_2PO_4 -Gitter²²⁾ die PO_4 -Tetraeder mit je zwei Kanten \perp zur c -Achse eine tetragonale Struktur mit vier Basis- PO_4 -Gruppen (Fig. 7b). Die vier ineinander gebauten, primitiven Gitter sind — ganz analog zur Perjodatstruktur — gegenseitig durch H-Bindungen ($d_{0-0} = 2,54 \text{ \AA}$) verbunden. Auch die Lage der Kationen stimmt mit derjenigen im Perjodatgitter überein: Je ein K^+ liegt in der Mitte zwischen zwei Tetraedern auf den P—P-Zentralen in der c -Richtung.

Zwischen den beiden Strukturen besteht allerdings ein, für gewisse physikalische Eigenschaften bedeutungsvoller Unterschied. $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist im Gegensatz zum KH_2PO_4 zentrosymmetrisch gebaut und deshalb z. B. nicht piezoelektrisch erregbar. Dagegen sind auf Grund der weitgehenden Ähnlichkeit der beiden Strukturen auch im Ammoniumperjodat dielektrische Anomalien zu erwarten.

Schon STEPHENSON²³⁾ fand qualitativ Maxima der spezifischen Wärme bei $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ (254° K) und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ (226° K) und vermutete in diesen Temperaturen seignette-elektrische Curiepunkte.

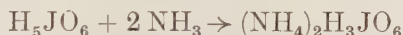
Auch die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Untersuchungen beschränken sich auf die relativ gut kristallisierbaren Vertreter der Trihydrogenperjodate, nämlich $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6^*)$. Von Interesse ist dabei vor allem der Temperaturverlauf der *DK* sowie derjenige der Molwärmen in den Umwandlungsgebieten. Das Ammoniumsalz wird auch röntgenographisch auf eine eventuell vorhandene Strukturänderung hin untersucht.

II. Experimentelles.

1. Darstellung der Perjodate und Zucht von Kristallen.

Ammoniumperjodat.

Bildungsweise und chemische Eigenschaften dieses Salzes wurden hauptsächlich von RAMELSBERG²⁴⁾, ROSENHEIM und LOEWENTHAL²⁵⁾ untersucht. Es kristallisiert aus Perjodsäurelösungen, die Ammoniak im Überschuss enthalten:



Aus sauren Lösungen wird dagegen das tetragonale NH_4JO_4 erhalten.

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ kristallisiert nach EAKLE²⁶⁾ rhomboedrisch paraimorph (C_{3i}), hat eine Dichte von $\varrho = 3,0$ und zeigt schwach positive Doppelbrechung.

An der Luft verwittern die Kristalle langsam nach folgendem Prozess:



wobei das NH_4JO_4 als weisser Oberflächenbelag auftritt. Durch Erwärmen wird diese Reaktion beschleunigt, und bei 170° C detoniert die Verbindung unter Zerfall in H_2O , N_2 , O_2 und J_2 .

Für die Kristallzucht war es wünschenswert, die Löslichkeit des Salzes zu kennen. Da diesbezügliche Daten in der Literatur vollständig fehlen, wurden sie in Funktion des Ammoniaküberschusses der Lösung und ihrer Temperatur bestimmt. In Fig. 8 sind vier Isothermen wiedergegeben.

*) Über eine *DK*-Messung an $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ -Pulver vgl. ²⁹⁾.

Da $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$, besonders bei hohen NH_3 -Konzentrationen nur wenig löslich ist, lassen sich Kristalle am günstigsten durch isothermes Verdunsten des Lösungsmittels züchten. Dabei muss aber darauf geachtet werden, dass die Lösung nicht an Ammoniak verarmt, weil dieser die Ausbildung der Kristalle weitgehend beeinflusst. Es wurde deshalb eine geschlossene Anordnung verwendet, wie sie in Fig. 9 schematisch dargestellt ist.

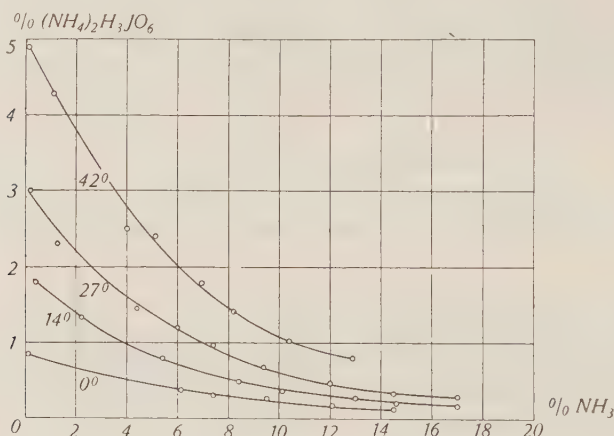


Fig. 8.
Löslichkeit von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Unter einer Glasglocke befindet sich einerseits die gesättigte Lösung, andererseits festes Kaliumhydroxyd als wasserentziehendes Mittel. Die Verdunstungsgeschwindigkeit kann durch den von aussen drehbaren Deckel beliebig reguliert werden. Eine Kapillare gestattet den Druckausgleich mit der Umgebung. Die ganze Anordnung steht in einem Luftthermostaten, der die Temperatur auf $\pm 0,3^\circ$ stabilisiert.

Über die Kristallausbildung ergab sich nach einigen Vorversuchen folgendes:

Das geeignete Temperaturgebiet für die Zucht grosser Einkristalle liegt zwischen 20° und 35° . Für den Ammoniakgehalt erwies sich ein Überschuss von 2 bis 4% als günstiges Intervall. Bei noch kleineren NH_3 -Konzentrationen hat man den Vorteil grösserer Löslichkeit, doch zeigte sich, dass Kristalle, die unterhalb 1% NH_3 erhalten wurden, nicht mehr genau die stöchiometrische Zusammensetzung besitzen, sondern durchwegs einen geringen Überschuss an Perjodsäure enthalten. Sie sind zudem stets mehr oder weniger stark gelb gefärbt, unterscheiden sich aber im Habitus in keiner

Weise von denen des reinen $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$. Zwischen 3 und 4% NH_3 -Überschuss der Lösung liessen sich dagegen vollständig klare und farblose Kristalle gewinnen, deren JO_6 -Gehalt dem theoretischen Wert genau entsprach und an denen deshalb sämtliche Messungen vorgenommen wurden.

Unter den beschriebenen Bedingungen entstehen stets Platten \perp zu c (vgl. Fig. 11a). Ihre Gestalt hängt im wesentlichen von derjenigen der angesetzten Keime ab. Isometrischere Kristalle erhält man vor allem aus stark NH_3 -haltigen Lösungen (5—8%), doch erreichen sie kaum Durchmesser über 5 mm, ohne trüb weiterzuwachsen.

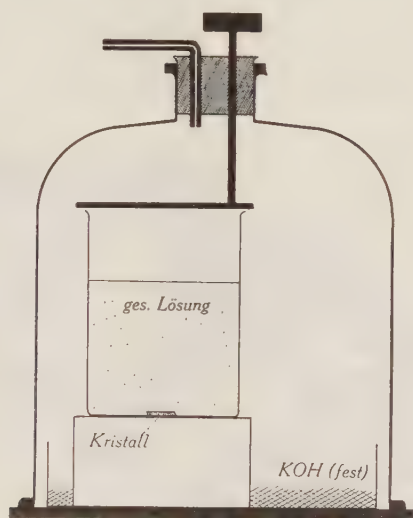


Fig. 9.

Da Ammoniumperjodat ein starkes Oxydationsmittel ist und sich deshalb bei Anwesenheit von oxydablen Substanzen zersetzt, wurde das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser vorher über KMnO_4 destilliert.

Die Kristallzucht gestaltete sich schliesslich wie folgt:

An Hand der Löslichkeitskurven wurde aus Perjodsäure und Ammoniak eine, für die Zuchttemperatur um ca. 1% übersättigte Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ mit dem gewünschten NH_3 -Überschuss (3—4%) hergestellt. Im Thermostaten schied sich aus dieser Lösung das überschüssige Salz im Verlaufe einiger Tage als klare Kristallplättchen ab, die als Keime verwendet werden konnten. Die abgossene, erwärmte und klarfiltrierte Lösung wurde dann mit dem Keim im beschriebenen Apparat zur Weiterzucht angesetzt.

Das Wachstum durfte, um die Entstehung von Konglomeraten zu vermeiden nur sehr langsam erfolgen. Der grösste, in Fig. 11 dargestellte Kristall beanspruchte beispielsweise fünf Monate Wachstumszeit.

Um eine Verwitterung der Kristalle zu verhindern, wurden sie in einer trockenen, NH_3 -haltigen Atmosphäre aufbewahrt.

Silberperjodat.

Über dieses, noch sehr wenig untersuchte Salz werden von RAMMELSBERG und KIMMINS²⁷⁾ einige Angaben gemacht. Es bildet sich beim Ausfällen einer salpetersauren Silbernitratlösung mit Perjodsäure als grünlichgelber Niederschlag, der sich aus verdünnter Salpetersäure umkristallisieren lässt.

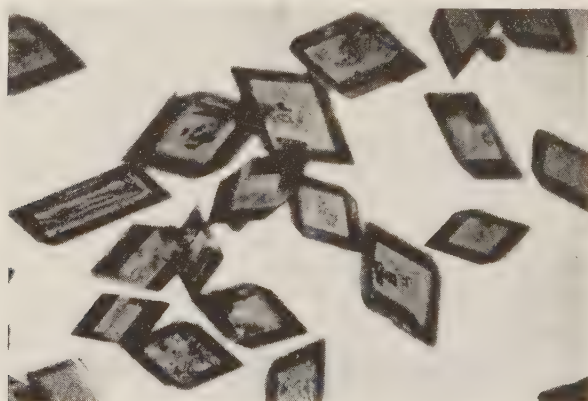


Fig. 10.

Zur Darstellung wurde eine 10%ige Lösung von AgNO_3 in 3%iger Salpetersäure zur wässrigen Lösung einer äquivalenten Menge Perjodsäure H_5JO_6 gegeben, wobei das $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ als gelber, kristalliner Niederschlag ausfiel. Das Umkristallisieren geschah aus 3%iger Salpetersäure (15 g pro Liter). Es zeigte sich, dass nur dann das gewünschte Produkt entsteht, wenn die Abscheidung unterhalb 50° einsetzt. Aus heisseren Lösungen fällt ein dunkelrotbraunes Salz aus, bei dem es sich um die wasserärmere Form Ag_2HJO_5 handeln dürfte. Durch rasches Abkühlen gelang es jedoch ohne weiteres, ausschliesslich $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ als gelbe, isometrische Rhomboederchen von ca. 0,5 mm Durchmesser zu gewinnen, wie sie Fig. 10 in 15facher Vergrösserung wiedergibt.

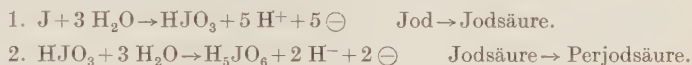
Die jodometrische Bestimmung ergab einen JO_6^{5-} -Gehalt von 100,7% der Theorie, womit die Identität mit dem gewünschten Salz sichergestellt ist. Seiner Lichtempfindlichkeit wegen wurde es im Dunkeln aufbewahrt.

Versuche, grössere Einkristalle von Silberperjodat zu züchten, führten zu keinem positiven Resultat. Das Haupthindernis bildete dabei die Schwerlöslichkeit des Salzes, die eine sehr lange Wachstumszeit zur Folge hätte.

Anhang: Darstellung von Perjodsäure.

Die für die Herstellung der Perjodate erforderliche Perjodsäure wurde elektrolitisch durch anodische Oxydation von Jod nach dem Verfahren von WILLARD und RALSTON²⁸⁾ gewonnen.

Die Reaktion im Anodenraum erfolgt in zwei getrennten Stufen mit folgender Bilanz:



Beide Oxydationen wurden im gleichen Elektrolyseur unmittelbar nacheinander ausgeführt. Als Anode diente für die erste Teilreaktion ein Platinnetz; Anodenelektrolyt war 0,7-n. Salzsäure, in der das pulverisierte Jod durch intensives Rühren aufgewirbelt wurde. Für die Oxydation der Jodsäure (Stufe 2) musste die Platinanode durch ein wassergekühltes Bleirohr mit einem Überzug von Bleisuperoxyd ersetzt werden. Der Anodenelektrolyt bestand jetzt aus einer 50%igen, wässrigen Lösung von Jodsäure. Ein poröser Tonzylinder trennte den Anoden- vom Kathodenraum, der für beide Stufen 2 normale Schwefelsäure als Elektrolyt und eine wassergekühlte Bleischlange als Kathode enthielt.

Nach den obigen Gleichungen erfordert die Darstellung von 1 Mol H_5JO_6 (228 g) aus einem g-Äquivalent Jod (127 g) eine Elektrizitätsmenge von 7 F oder 187,5 Amp/h. Praktisch wurde wesentlich mehr benötigt, denn die Stromausbeute betrug für die erste Stufe 92% und für die zweite nur 60%. Als Nebenreaktion tritt hier hauptsächlich die Bildung von Ozon auf.

Die rohe, wässrige Lösung von Perjodsäure wurde durch ein Glasfilter vom suspendierten Bleisuperoxyd abfiltriert, im Vakuum zur Trockene eingedampft und zweimal aus heisser, konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert. Das so gereinigte, in weissen, monoklinen Prismen kristallisierende Produkt wurde schliesslich im Vakuumexsiccator über festem Kaliumhydroxyd getrocknet und zugleich von anhaftender Salpetersäure befreit.

Die Ausbeute an Perjodsäure, berechnet auf das verwendete Jod betrug im besten Fall 71%. Allerdings konnten aus den Mutterlaugen noch beträchtliche Mengen als schwerlösliches Natriumperjodat abgeschieden werden.

Die jodometrische Bestimmung der Perjodsäure ergab einen Gehalt von 99,5% H_5JO_6 .

2. Dielektrische Messungen.

Verfahren und Apparatur.

Enthält ein Plattenkondensator (Elektrodenfläche F , Abstand d) die zu untersuchende Substanz als Dielektrikum, so ergibt sich ihre $DK \ \epsilon$ bei Anwendung der Kirchhoff'schen Formel für die Kapazität eines einseitig geerdeten Kreisplattenkondensators mit unendlich dünnen Elektroden zu:

$$\epsilon = C_{\epsilon} \cdot \frac{4\pi d}{F} - \frac{d}{\sqrt{\pi F}} \left[\ln 16 \frac{\sqrt{\pi F}}{d} + 1 \right]$$

C_{ϵ} ist die gemessene Kapazität in cm.

In unserm Fall braucht aber nur der erste Term, also die übliche Näherung für den Plattenkondensator berücksichtigt zu werden. Die Vernachlässigung des Korrekturgliedes, das von der Feldstreuung an den Elektrodenrändern herrührt, ist deshalb gestattet, weil es sich in den vorliegenden Messungen um relativ hohe DK -Werte ($\epsilon > 10$) handelt, die durch den zweiten Term bei den verwendeten Kristalldimensionen nur um 0,2 erniedrigt werden.

Die für die Kapazitätsmessungen verwendete elektrische Anordnung ist bereits von Busch¹¹⁾ ausführlich beschrieben worden und bestand aus Tonfrequenzgenerator, Verstärker, Übertrager, Messbrücke mit Tonfrequenzvoltmeter und Indikatorverstärker. Der Messbereich der Brücke betrug 450 cm bei einer Ablesegenauigkeit von 0,3 cm und einer Eichgenauigkeit von ± 1 cm.

Der Thermostat bestand im wesentlichen aus zwei Dewargefässen, deren äusseres ein Kohlensäure-Alkohol-Gemisch enthielt. Das innere, aus Neusilber, war zwecks Anpassung der Wärmeableitung evakuierbar und enthielt als stabilisiertes Temperaturbad ein Petroleum-Benzingemisch. Die Heizung erfolgte durch eine elektrische Heizspirale, für den raschen Temperatúrausgleich sorgte ein kräftiges Rührwerk.

Die Stabilisierung der Temperatur auf $1/30^{\circ}$ geschah automatisch über eine Toulonschaltung¹²⁾, die durch ein fünffaches Cu-Konstantan-Thermoelement gesteuert wurde.

Der Messtopf aus Kupfer war so konstruiert, dass er die gleichzeitige Messung von zwei Kristallen gestattete. Die Messungen sind so weniger zeitraubend und lassen zudem einen exakteren Vergleich zu. Eine Wasserstoff-Füllung gewährleistete einen raschen Temperatúrausgleich im Innern des Topfes.

Die Temperaturmessung erfolgte durch Kompensation der Thermospannung eines Cu-Konstantan-Thermoelements mit einer Lötstelle in unmittelbarer Nähe der Kristalle, der andern in schmelzendem Eis. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Amp/mm · m, das Temperaturunterschiede von $1/20^{\circ}$ noch festzustellen gestattete.

Messungen und Resultate.

Ammoniumperjodat.

Die zur Messung verwendeten Kristalle hatten eine Oberfläche von 0,7 bis 1,5 cm² bei einer Dicke von 0,5 bis 1 mm und waren vollständig klar und farblos.

Plättchen \perp zu c standen als Wachstumsform direkt zur Verfügung und wurden nur noch so geschliffen, dass ihre Dimensionen genau ausgemessen werden konnten.

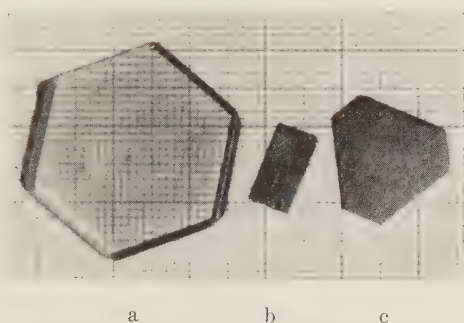


Fig. 11.

Plättchen \perp zu a wurden durch Aussägen mit einer dünnen Kupferlamelle und feinstem Karborundpulver hergestellt. Da ihre Oberfläche, der geringen Dicke der Kristalle (1,5 mm) wegen, für die DK -Messung zu klein war, wurden fünf solcher Plättchen mit einem Celluloidkitt möglichst lückenlos zusammengeklebt (vgl. Fig. 11b).

Als Elektroden dienten ausschliesslich im Vakuum aufgedampfte Goldschichten.

Fig. 11a zeigt einen grossen $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ Kristall, 11b und c sind zwei messbereite Kristallkondensatoren, $b: \perp$ zu a , $c: \perp$ zu c .

Messpunkte zwischen -180° und -50° wurden bei langsam ansteigender Temperatur gewonnen, da hier die Temperaturab-

hängigkeit der DK relativ gering ist. Von -50° bis Zimmertemperatur wurde mit der Toulonschaltung stabilisiert. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichts auf $1/10^\circ$ im Innern des Topfes dauerte ungefähr 20 Minuten und konnte im Umwandlungsgebiet durch die Konstanz der DK genau festgestellt werden. Die Messungen erfolgten bei jedem Kristall bei steigender und fallender Temperatur, um eventuell vorhandene Hysteres-Erscheinungen nachweisen zu können. Die Frequenz betrug bei allen Messungen 1000 Hz.

Der Temperaturverlauf der DK nach beiden Hauptrichtungen ist in Fig. 12 und 13 wiedergegeben. Die in einer früheren Mit-

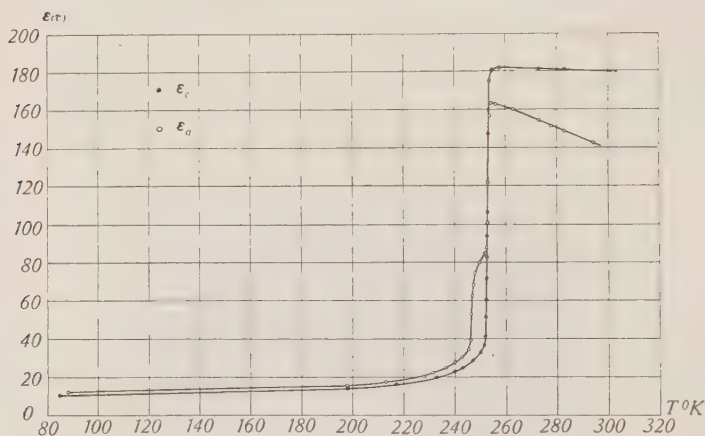


Fig. 12.

Temperaturverlauf der DK von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

teilung²⁹⁾ publizierte Messung von ϵ_a ist als überholt zu betrachten, da damals nur sehr kleine und unvollkommene Kristallplättchen zur Verfügung standen.

Eine Temperaturhysteresis, etwa ähnlich wie sie bei der Umwandlung von NH_4Cl (vgl. Fig. 2) auftritt, ist nicht vorhanden oder erstreckt sich über ein kleineres Intervall als $0,2^\circ$.

Feldabhängigkeit: Der Niederfrequenzverstärker am Eingang zur Messbrücke gestattete alle Spannungen von 0 bis 300 Volt an den Kristall zu legen. Für ein 1 mm dickes Plättchen entspricht dies einer maximalen äussern Feldstärke von 4200 V/cm. Bis zu diesem Wert erwies sich die DK nach beiden Hauptrichtungen im ganzen untersuchten Temperaturgebiet als feldunabhängig. Für höhere Felder wurde die Polarisation in der c -Richtung als Funk-

tion der angelegten Spannung mit der Braun'schen Röhre verfolgt in einer von SAWYER und TOWER angegebenen Schaltung³⁰⁾. Der Kristall lag hierbei in Paraffinöl, um ein Überspringen an den Rändern zu verhindern. Bis zur Durchbruchfeldstärke von 40000 V/cm war aber auch hier die Charakteristik linear.

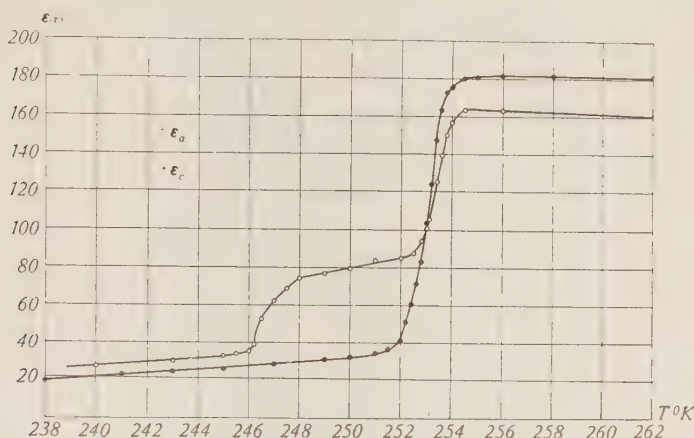


Fig. 13.

Temperaturverlauf der DK von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Frequenzabhängigkeit: Bei einer Frequenz von $15 \cdot 10^6$ Hz ergab sich nach der Resonanzmethode für die DK in der *c*-Richtung derselbe Temperaturverlauf wie mit 10^3 Hz, bei Abweichungen innerhalb von $\pm 5\%$.

Silberperjodat.

Dieses Salz konnte nur in Pulverform untersucht werden. Es wurde zu diesen Zweck im Mörser fein zerrieben und in einer Stahlform unter einem Druck von $4000 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ zu Plättchen von 1 mm Dicke und 1 cm^2 Fläche gepresst. Als Elektroden dienten aufgesessene Zinnfolien.

Zum Vergleich wurde ein analoger Pulverkondensator aus Ammoniumperjodat hergestellt, dessen Dielektrikum in bezug auf den Einkristall eine relative Dichte von $\frac{\rho_p}{\rho_k} = 0,96$ aufwies.

Die Messung erfolgte für beide Substanzen gleichzeitig bei langsam ansteigender Temperatur.

Das Ergebnis, in Fig. 14 dargestellt, ist hier natürlich ein mehr qualitatives. Immerhin lässt sich sagen, dass $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ungefähr

halb so stark polarisierbar ist wie das Ammoniumsalz. Im Gegensatz zu diesem erstreckt sich hier aber der Abfall über ein Temperaturgebiet von 30° , während sich die Umwandlung bei $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ innerhalb von 10° vollzieht.

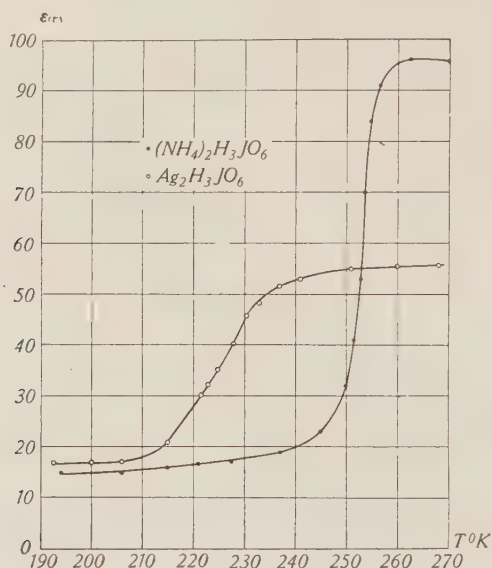


Fig. 14.

Temperaturverlauf der DK von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ (Pulver).

3. Messung der Molwärmen.

Verfahren und Apparat.

Die Bestimmung der Molwärmen in den Umwandlungsgebieten von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ erfolgte in einem Vakuum-Strahlungskalorimeter. Der Substanz wird hierbei laufend Wärme durch Strahlung zugeführt. Ist die sekundlich übergehende Wärmemenge bekannt, so lässt sich aus dem zeitlichen Verlauf der Temperatur des Stoffes seine spezifische Wärme in jedem Punkt des durchlaufenen Intervalls angeben. Auch der gesamte, anomale Wärmeverbrauch bei der Umwandlung kann in einfacher Weise aus der zeitlichen Temperaturzunahme bestimmt werden. Das Verfahren ist dasselbe, wie es schon von BANTLE¹²⁾ für analoge Messungen an den Seignette-Elektrika verwendet wurde.

Das Kalorimeter ist in Fig. 15 dargestellt. Die pulverförmige Messsubstanz befindet sich in einem aussen vernickelten Kupfer-

behälter, der, an dünnen Fäden aufgehängt, den innersten Teil des Kalorimeters bildet. Einige eingelötete Kupferdrähte sorgen für einen möglichst raschen Temperatúrausgleich im Innern der Substanz. Der Messbehälter hängt konzentrisch in einem Kupferzylinder, der eine elektrische Heizwicklung von $150\ \Omega$ trägt. Die ganze Anordnung ist in einen evakuierbaren Messingtopf eingeschlossen.

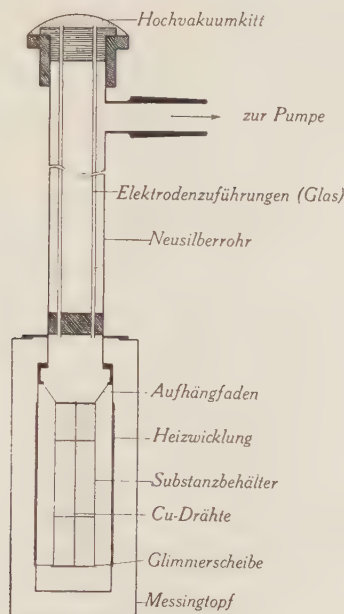


Fig. 15.

Für die Messungen wird der Topf in ein Kältebad gebracht und nach Abkühlung der Substanz auf die gewünschte Temperatur möglichst gut evakuiert (10^{-4} Torr.). Zwischen Heizzylinder und Substanzbehälter wird nun eine bestimmte Temperaturdifferenz erzeugt, die über die ganze Messreihe konstant bleiben muss. Aus der zeitlichen Temperaturänderung der Substanz bestimmt sich ihre spezifische Wärme wie folgt:

Die bei der Temperatur T sekundlich übergehende Wärmemenge $\frac{dQ}{dt}$ ist für eine bestimmte Versuchsanordnung konstant. Für verschiedene Versuchsreihen müssen also folgende Bedingungen erfüllt sein: Gleiche geometrische Anordnung, gleiche Temperaturdifferenz, gleiches Vakuum und gleiche Oberflächen der Substanzbehälter.

Enthält das Kupfergefäß der Masse m'_{Cu} m Gramm der zu untersuchenden Substanz mit der spezifischen Wärme c , so gilt:

$$\frac{dQ}{dt} = (m'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} + m \cdot c) \cdot \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

Wird der Versuch bei derselben Temperatur mit m_{Cu} Gramm Kupfer als Messsubstanz (bekannte spezifische Wärme c_{Cu}) ausgeführt, so erhält man analog:

$$\frac{dQ}{dt} = m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Cu}} \quad (3)$$

Aus (2) und (3) ergibt sich für die gesuchte spezifische Wärme c bei der Temperatur T in cal/g, Grad:

$$c_{(T)} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}}{m} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Cu}}}{\left(\frac{dT}{dt} \right)} - \frac{m'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}}{m} \quad (4)$$

Der gesamte, anomale Wärmeverbrauch in cal/g im Umwandlungsintervall $\Delta T = T_1 - T_2$.

$$\Delta Q = \int_{T_2}^{T_1} \Delta c \cdot dT$$

lässt sich auf folgende Weise berechnen:

Für das Umwandlungsgebiet ΔT kann eine mittlere, sekundlich eingestrahlte Wärmemenge angegeben werden, die einen konstanten Wert besitzt, wenn die oben erörterten Bedingungen für die Versuchsanordnung erfüllt sind. Es gilt demnach:

$$\frac{\Delta T \cdot m_{\text{Cu}} \cdot \bar{c}_{\text{Cu}}}{\Delta t_{\text{Cu}}} = \frac{\Delta T (m'_{\text{Cu}} \cdot \bar{c}_{\text{Cu}} + m \cdot \bar{c}) + \Delta Q \cdot m}{\Delta t} \quad (5)$$

Es bedeuten: \bar{c}_{Cu} = mittlere spezifische Wärme von Cu zwischen T_1 und T_2 .

\bar{c} = Mittelwert der zwischen T_1 und T_2 interpolierten, normalen spezifischen Wärme der Substanz.

Δt = Gesamtzeit, welche die Erwärmung der Substanz über das Intervall ΔT erfordert.

Δt_{Cu} = entsprechend für den Versuch mit Cu.

Aus (5) folgt für den anomalen Wärmeverbrauch in cal/g:

$$\Delta Q = \frac{\Delta T \cdot \Delta t}{m} \left[\frac{m_{\text{Cu}} \cdot \bar{c}_{\text{Cu}}}{\Delta t_{\text{Cu}}} - \frac{m'_{\text{Cu}} \cdot \bar{c}_{\text{Cu}} + m \cdot \bar{c}}{\Delta t} \right] \quad (6)$$

Als Kältebad für das Kalorimeter diente ein CO_2 -Alkoholgemisch (-78°). Das Vakuum von ungefähr 10^{-4} Torr. wurde durch eine rotierende Ölpumpe und eine zweistufige Quecksilberdampf-

pumpe erzeugt und mit einem Pirani-Manometer kontrolliert. Die aus der Temperaturdifferenz zwischen Messgefäß und Heizzylinder resultierende Thermospannung konnte über eine Toulonschaltung¹²⁾ auf $7 \cdot 10^{-4}$ mV, entsprechend $1/50^\circ$ stabilisiert werden, was bei der meist verwendeten Temperaturdifferenz von 20° einer relativen Genauigkeit von 0,1% entspricht. Die Temperaturmessung geschah mit einer Empfindlichkeit von $0,005^\circ$ durch Kompensation der Spannung eines Cu-Konstantan-Thermoelements mit einer Lötstelle am Messtopf, der andern in schmelzendem Eis. Bei einer Temperaturdifferenz von 20° erwärmte sich die Substanz um $1/50$ bis $1/10^\circ$ pro Minute.

Messresultate.

Ammoniumperjodat.

Die untersuchte Probe bestand aus pulverisierten Einkristallen verschiedener Zuchten (20,58 g).

Der zeitliche Verlauf der Erwärmung liess sich an verschiedenen Messreihen sehr gut reproduzieren. Die Zeit Δt , die zum Durchlaufen des Umwandlungsintervalls ΔT erforderlich war, zeigte Schwankungen innerhalb von 2% (6 Min. auf 5 Std.). Bei den Steigungsmassen $\frac{dT}{dt}$, betrug der maximale Fehler $\pm 2\%$.

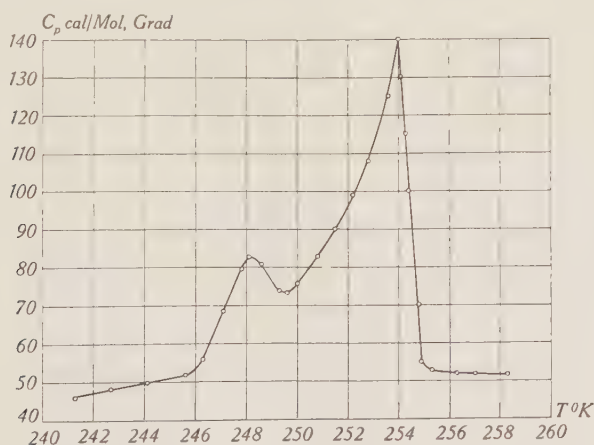


Fig. 16.

Temperaturverlauf der Molwärme von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Um das, durch ungenügende Wärmeleitung verursachte Nachhinken der Temperatur in der Substanz hinter der am Behälter

gemessenen zu eliminieren, wurden auch entsprechende Abkühlungskurven aufgenommen. Dabei war der Heizzylinder stets um 20° kälter als das Messgefäß.

Die aus Erwärmung und Abkühlung gewonnenen Molwärmen zeigten dann Übereinstimmung (auf $\pm 4\%$), wenn sie um je $0,7^{\circ}$ gegeneinander verschoben wurden. Um eine wirkliche thermische Hysterese kann es sich hier deshalb nicht handeln, weil sie im Temperaturverlauf der DK nicht auftritt.

In Fig. 16 ist der mittlere Verlauf der Molwärme von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ wiedergegeben.

Der anomale Wärmeverbrauch bei der Umwandlung beträgt nach Gl. (6) $\Delta Q = 350 \text{ cal/Mol}$ und die damit verbundene Entropieänderung $\Delta S = 1,40 \text{ cal/Mol, Grad}$.

Silberperjodat.

Es wurde dasselbe Kristallpulver verwendet, das schon zur Herstellung der Pulverkondensatoren diente.

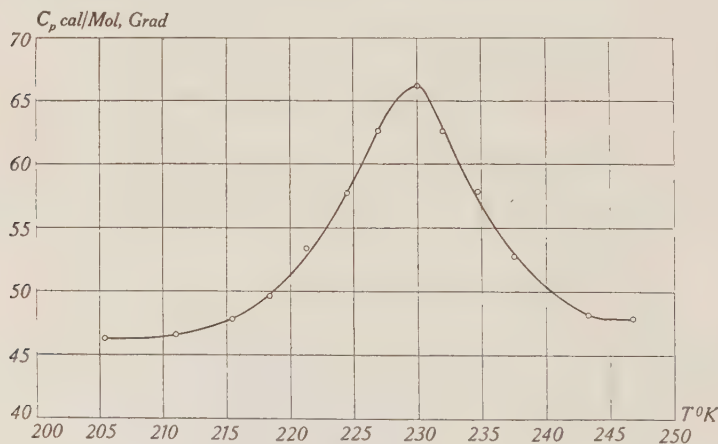


Fig. 17.

Temperaturverlauf der Molwärme von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Dem Molwärmeverlauf in Fig. 17 liegen nur Erwärmungskurven zugrunde, da die zeitliche Temperaturänderung hier kleiner war als beim Ammoniumsalz und die Umwandlung zudem viel flacher erfolgt als bei diesem.

Der anomale Wärmeverbrauch ergibt sich hier zu $\Delta Q = 240 \text{ cal/Mol}$, die Entropieänderung zu $\Delta S = 0,96 \text{ cal/Mol, Grad}$.

4. Röntgenographische Untersuchung der Umwandlung in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ -Kristalle (auch $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$) erleiden beim beliebig schnellen Durchlaufen des Umwandlungsgebietes keine Zerstörung. Grosse strukturelle Änderungen sind deshalb zum vornherein nicht zu erwarten. Piezoelektrizität ist auch bei tiefen Temperaturen nicht nachweisbar, das Gitter bleibt demnach zentrosymmetrisch (im Gegensatz zu NH_4Cl).

Als Strahlungsquelle für die Röntgenaufnahmen diente eine Haddingröhre mit Cu-Antikathode.

Lauediagramme, aufgenommen bei -28° und -12° , zeigten keine Symmetrieunterschiede. Die Durchstrahlung erfolgte in der Richtung der dreizähligen Drehspiegelachse an einem 0,2 mm dicken Plättchen, das auf eine abkühlbare Blende gekittet war.

An Debye-Scherrer-Aufnahmen untersuchten wir ferner die relative Gitterausdehnung im Umwandlungsintervall. Es wurde hiezu eine, von PANKOW³¹⁾ konstruierte Kamera verwendet, die in ein Alkohol- CO_2 -Gemisch von der gewünschten Temperatur eintauchte. Die Exposition erfolgte bei ruhendem Pulverstäbchen mit Cu- K_α -Strahlung. Die bei -35° und -15° aufgenommenen Diagramme liessen sich an Hand gewisser Einzelreflexe von grösseren Kriställchen sehr exakt vergleichen. Dabei konnten Verschiebungen nur bei grossen Glanzwinkeln δ festgestellt werden. So ergab sich z. B. für $\delta = 66^\circ$ $\Delta\delta = 0,1^\circ$. Für die relative Ausdehnung erhält man damit:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta \delta}{\text{tg } \delta} = 8 \cdot 10^{-4}.$$

Der sich daraus ergebende, lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von $\alpha = 4 \cdot 10^{-5}$ ist für einen Ionenkristall von durchaus normaler Grösse.

Eine Anomalie der Gitterausdehnung lässt sich auf diese Weise also nicht feststellen und ist deshalb sicher sehr klein. Im Gegensatz dazu findet man z. B. im NH_4Cl , das bei $-30,8^\circ$ eine Umwandlung erleidet (vgl. Fig. 2) im Intervall von $0,2^\circ$ eine Gitterausdehnung von $\frac{\Delta a}{a} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ³²⁾, d. h. einen doppelt so grossen Wert wie wir für $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ im Intervall von 20° fanden.

III. Diskussion.

Vergleich mit KH_2PO_4 und seinen Isomorphen.

Das dielektrische Verhalten der Perjodate erinnert den Erwartungen entsprechend, in mancher Hinsicht an dasjenige der vier KH_2PO_4 -Isomorphen (in der Folge als XH_2YO_4 bezeichnet mit $\text{X} = \text{K}$, NH_4 und $\text{Y} = \text{P}$, As).

Bei hohen Temperaturen besitzt $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ wie XH_2YO_4 (vgl. Fig. 5) eine hohe, frequenz- und feldunabhängige Polarisierbarkeit, die mit steigender Temperatur langsam abnimmt.

Im XH_2YO_4 -Gitter liess sich dabei die Anisotropie der DK ($\epsilon_c < \epsilon_a$) durch eine Verschiebbarkeit der Protonen längs den O—O-Zentralen der H-Bindungen erklären. Auch die geringe Anisotropie ($\epsilon_c > \epsilon_a$ im $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$, wo die H-Bindungen gegen die Ebene \perp zu c einen Winkel von 34° bilden, ist auf Grund dieser Vorstellung verständlich.

Die Umwandlung in Ammoniumperjodat ist derjenigen von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{YO}_4$ sehr ähnlich. In beiden Fällen äussert sie sich durch einen steilen Abfall der DK , während röntgenographisch keine Strukturänderung festgestellt werden kann. Einzig die Zerstörung, welche dabei die Kristalle von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{YO}_4$ erleiden, tritt im $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ nicht auf.

Bei der Umwandlung dieser Ammoniumsalze kann es sich nicht nur um einen Rotationsübergang des NH_4 -Ions handeln; dazu ist der dielektrische Effekt viel zu ausgeprägt (vgl. S. 4). Dieser lässt sich am plausibelsten durch das „Einfrieren“ der Protonenbeweglichkeit auf den H-Bindungen deuten. Dabei ist es durchaus möglich, dass die Ammoniumumwandlung gleichzeitig stattfindet und sich am Mechanismus beteiligt. Jedenfalls existiert weder in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ noch in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ zwischen 90° und 300°K eine weitere Anomalie der spezifischen Wärme, durch die sich ein NH_4 -Übergang ja äussern müsste.

Andererseits zeigt der flachere Abfall der DK in $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$, dass das Einfrieren der Protonen auch selbständig erfolgen kann. Die hier auftretende Entropieänderung von $\Delta S = 0,96$ ist um 0,44 kleiner als beim NH_4 -Perjodat mit $\Delta S = 1,40 \text{ cal/Mol, Grad}$. Ob diese Differenz von einem parallel laufenden NH_4 -Übergang im Ammoniumperjodat herrührt, lässt sich nicht beurteilen, da die Entropieänderung bei der Umwandlung anderer Ammoniumsalze³³⁾ sehr stark schwankt (NH_4F : $\Delta S = 0,06$, NH_4NO_3 : $\Delta S = 2,4 \text{ cal/Mol, Grad}$).

Der Umwandlungsmechanismus.

Der zweistufige Verlauf der Umwandlung in Ammoniumperjodat lässt sich strukturell auf folgende Weise deuten:

Zwischen den O—H...O-Dipolen eines bestimmten Gitterbereiches besteht sicher eine Kopplung, die bewirkt, dass sich verschiedene H-Konfigurationen energetisch unterscheiden.

Im $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ können wir am Verhalten der *DK* drei derartige Energiezustände erkennen:

Bei tiefen Temperaturen ist in keiner kristallographischen Richtung eine hohe Polarisierbarkeit vorhanden. Andererseits ist hier sicher die Protonenanordnung minimaler Energie realisiert. Die Dipole müssen dabei also gegenseitig so orientiert sein, dass sich ihre Momente nach allen Richtungen schon innerhalb sehr kleiner Bereiche kompensieren.

Bei 246°K beginnt ein steiler Anstieg der *DK* ε_a , während ε_c hier noch keine Abweichung vom normalen Verlauf zeigt. Die bei tiefen Temperaturen vorhandene Protonenanordnung kann also zunächst nur durch ein äusseres Feld nach *a* wesentlich beeinflusst werden. Das heisst wohl, dass die H-Konfiguration, welche eine Polarisation nach *a* zur Folge hat, einem höhern Energiezustand entspricht, der bei dieser Temperatur angeregt wird.

Der dritten Energiestufe entspricht die Protonenausrichtung durch ein Feld nach *c*, wie der steile Anstieg von ε_c zwischen 252 und 254°K zeigt. Im selben Intervall nimmt auch ε_a nochmals stark zu, ein Hinweis darauf, dass die freie Beweglichkeit in der *a*-Achse mit einer solchen in der *c*-Richtung gekoppelt ist.

Die beiden Übergänge zwischen den drei Energiestufen sind, wie Fig. 16 zeigt, auch an den beiden gemessenen Maxima der Molwärme erkennbar.

Dass die Protonenausrichtung nach *a* energetisch günstiger ist als diejenige nach *c*, ergibt sich auch aus dem dielektrisch verschiedenen Verhalten der beiden Achsen oberhalb der Umwandlung (Fig. 12). Die *DK* ε_a verläuft hier steiler als ε_c , im Gegensatz zu den Seignette-Elektrika KII_2PO_4 und KH_2AsO_4 , wo wir aus dem umgekehrten Verhalten auf eine energetische Bevorzugung der Polarisation nach *c* schliessen konnten.

Die Umwandlung in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist, ganz ähnlich wie bei den Rotationsumwandlungen, mit einer Änderung des Ordnungszustandes verknüpft. Bei hohen Temperaturen sind ja mehr H-Konfigurationen erlaubt als bei tiefen, was einer grösseren Unordnung entspricht. Dass sich dabei der Übergang in einem relativ engen Temperaturintervall abspielt, könnte prinzipiell gleich begründet

werden, wie dies von SCHÄFER für die Rotationsumwandlungen geschah. Die $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Brücken liessen sich formal auch als gekoppelte Rotatoren mit nur zwei stabilen Einstellungen auffassen. Einen experimentellen Hinweis auf diese Analogie der beiden Umwandlungstypen bildet das in der Einleitung erwähnte dielektrische Verhalten vieler Dipolmolekulkristalle. So gleicht der Temperaturgang der DK bei HCl (Fig. 1) demjenigen von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ in der c -Richtung vollkommen. Tatsächlich sind es ja auch dort die verschiedenen Konfigurationen der H -Atome, die für die Umwandlung massgebend sind. Dabei könnten gewisse Übergänge anstatt durch Drehung der HCl -Moleküle auch durch Sprünge der H -Atome zwischen benachbarten Cl -Atomen stattfinden.

Andererseits sind die Vorstellungen, von denen wir ausgingen, um die Umwandlung in Ammoniumperjodat zu deuten, im wesentlichen auch dieselben, welche SLATER²⁰⁾ seiner Theorie über die Seignette-Elektrizität in KH_2PO_4 zugrunde legte. Der bedeutende Unterschied im Verhalten der beiden Stoffe ist nur dadurch bedingt, dass die Zuordnung der Energiestufen zu den verschiedenen H -Konfigurationen nicht dieselbe ist. So entspricht im KH_2PO_4 der tiefste Energiezustand, der sich am Curiepunkt einstellt, einer Protonenausrichtung nach c . Damit ist notwendig eine spontane, im Gegensatz zu $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ makroskopisch gerichtete Polarisation verbunden, die sich durch ein nach c wirkendes äusseres Feld nach $\pm c$ umklappen lässt. Wird dagegen ein Feld in der a -Richtung angelegt, so kann die Protonenanordnung infolge des starken innern Feldes überhaupt nicht beeinflusst werden, während dies oberhalb des Curiepunkts noch der Fall ist. Das Auftreten der spontanen Polarisation in KH_2PO_4 äussert sich deshalb für ein Feld nach a genau gleich wie das unpolarisierte Einfrieren der $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Dipole in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ für eine beliebige Feldrichtung; also einfach durch einen Abfall der DK . Der Vergleich von Fig. 6 und 12 zeigt diese Übereinstimmung sehr deutlich.

Die Umwandlung in den untersuchten Perjodaten, sowie diejenige von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, kann also im Prinzip durch denselben Mechanismus erklärt werden, wie das Auftreten der Seignette-Elektrizität in KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 .

Das Verhalten anderer Kristalle mit H-Bindungen.

Abschliessend sei noch kurz die Frage diskutiert, wieso in vielen Festkörpern mit H -Bindungen weder eine hohe DK noch eine Umwandlung auftritt. Zu diesen Stoffen gehören die primären Phosphate NaH_2PO_4 und TiH_2PO_4 , die nicht isomorph sind zu

KH_2PO_4 , ferner Natriumbicarbonat NaHCO_3^* , Diaspor AlHIO_2^* und Oxalsäuredihydrat $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^*$. Alle diese Stoffe zeigen, wie wir durch DK -Messungen (* an Einkristallen) zwischen 90 und 320°K feststellen konnten eine geringe Polarisierbarkeit, die mit steigender Temperatur meist etwas zunimmt. In NaH_2PO_4 und TiH_2PO_4 ist die Existenz von H-Bindungen zum mindesten wahrscheinlich, während sie in NaHCO_3 ³⁴⁾, AlHIO_2 ³⁵⁾ und $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ³⁶⁾ durch die Strukturanalysen bestätigt wurde. Der Gitterbau dieser Substanzen unterscheidet sich aber viel stärker von der KH_2PO_4 -Struktur als derjenige des Ammoniumperjodats.

Vorausgesetzt, dass die H-Bindungen hier ebenfalls zwei Potentialminima aufweisen, muss angenommen werden, dass eine Beeinflussung der Protonenanordnung durch ein äusseres Feld im untersuchten Temperaturgebiet energetisch ausgeschlossen ist. Dieser Zustand entspricht also grundsätzlich dem von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ weit unterhalb des Umwandlungsgebietes, wo die DK mit steigender Temperatur auch nur langsam zunimmt.

Das durchaus normale Verhalten der erwähnten Stoffe zeigt, dass die Anwesenheit von H-Bindungen für das Auftreten dielektrischer Anomalien nicht hinreichend ist. Vielmehr muss die jeweils vorliegende Struktur die Voraussetzung erfüllen, dass die, durch ein äusseres Feld angestrebte H-Konfiguration einen Energiezustand darstellt, der noch unterhalb der Beständigkeitsgrenze des betreffenden Gitters angeregt wird.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein grosses Interesse am Fortgang derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen, ebenso den Herren Pd. Dr. G. BUSCH und Dr. W. BANTLE für viele wertvolle Ratschläge. Dem Jubiläumsfonds E.T.H. danke ich für die Überlassung von Mitteln für Apparate.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

Literaturverzeichnis.

- 1) A. EUCKEN, Lehrbuch der chem. Physik II₁ 82 (1943).
- 2) A. EUCKEN, W. GÜTTNER, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. Fachgr. II₂ 157 (1936).
- 3) A. EUCKEN, Z. f. EL-Chem. **45**, 126 (1939).
- 4) L. PAULING, Phys. Rev. **36**, 430 (1930).
- 5) K. SCHÄFER, Z. phys. Chem. B **44**, 127 (1939).
- 6) C. P. SMYTH & C. S. HITCHCOCK, Jour. Am. Chem. Soc. **54**, 4631 (1932).
- 7) M. R. LION, Ann. de Phys. **17**, 324 (1942).
- 8) J. H. BRUCE, Trans. Farad. Soc. **35**, 706 (1939).

- ⁹⁾ P. DINICHERT, H.P.A. **17**, 401 (1944).
 - ¹⁰⁾ R. JAEGER, Ann. der Physik **53**, 409 (1917).
 - ¹¹⁾ G. BUSCH, H.P.A. **11**, 269 (1938).
 - ¹²⁾ W. BANTLE, H.P.A. **15**, 373 (1942).
 - ¹³⁾ W. MUGGLI, Diplomarbeit E.T.H. (1938).
 - ¹⁴⁾ J. A. ANDERSON, W. G. Cady, Rep. Nat. Res. Council (1918).
 - ¹⁵⁾ J. Hablützel, H.P.A. **12**, 489 (1939).
 - ¹⁶⁾ J. D. BERNAL & H. D. MEGAW, Proc. Roy. Soc. **151**, 384 (1935).
 - ¹⁷⁾ L. PAULING, "The nature of the chemical bond".
 - ¹⁸⁾ M. L. HUGGINS, Jour. of phys. Chem. **40**, 723 (1936).
 - ¹⁹⁾ G. BRIEGLEB, Z. phys. Chem. B **51**, 9 (1942).
 - ²⁰⁾ J. C. SLATER, Journ. of chem. Phys. **9**, 16 (1941).
 - ²¹⁾ L. Helmholtz, Jour. Am. Chem. Soc. **59**, 2036 (1937).
 - ²²⁾ J. WEST, Z. Krist. **74**, 306 (1930).
 - ²³⁾ C. C. STEPHENSON, Jour. of chem. Phys. **9**, 379 (1941).
 - ²⁴⁾ C. F. RAMMELSBERG, Pogg. Ann. **134**, 381 (1868).
 - ²⁵⁾ L. ROSENHEIM & E. LOEWENTHAL, Koll. Z. **25**, 53 (1919).
 - ²⁶⁾ A. S. EAKLE, Z. Krist. **26**, 574 (1896).
 - ²⁷⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT, Handb. der anorg. Ch. **5**, 121 (1914).
 - ²⁸⁾ H. H. WILLARD & R. R. RALSTON, Journ. Am. El.-Chem. Soc. **62**, 242 (1932).
 - ²⁹⁾ P. BAERTSCHI, H.P.A. **16**, 218 (1943).
 - ³⁰⁾ C. B. SAWYER & C. H. TOWER, Phys. Rev. **35**, 269 (1930).
 - ³¹⁾ G. PANKOW, H.P.A. **9**, 87 (1936).
 - ³²⁾ P. DINICHERT, H.P.A. **15**, 462 (1942).
 - ³³⁾ F. SIMON, CL. v. SIMSON, M. RUHEMANN, Z. phys. Ch. A **129**, 339 (1927).
 - ³⁴⁾ W. H. ZACHARIASEN, Jour. of chem. Phys. **1**, 634 (1933).
 - ³⁵⁾ F. J. EWING, Jour. of chem. Phys. **3**, 203 (1935).
 - ³⁶⁾ W. H. ZACHARIASEN, Z. Krist. **89**, 442 (1934).
-

Das Bandenspektrum von Tellurdichlorid als verbotenes System

von W. Spinnler.

(15. III. 1945.)

Inhalt. An einem 6-m-Gitter werden im sichtbaren Spektralgebiet Absorptionsspektren an Dämpfen von gewöhnlichem und von an Cl^{37} angereichertem TeCl_2 gemacht. Die Schwingungsanalyse des Spektrums kann vollständig durchgeführt werden und ergibt folgende Frequenzen der symmetrischen und der Deformations-Schwingung: $\omega_s'' = 391 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_s' = 314 \text{ cm}^{-1}$, $x_s''\omega_s'' = 2,5 \text{ cm}^{-1}$, $x_s'\omega_s' = 0,5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\delta'' = 71 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\delta' = 58 \text{ cm}^{-1}$. Aus den Isotopieaufspaltungen geht hervor, dass das TeCl_2 -Molekül gewinkelt ist. Der Winkel beträgt $2\alpha = 72^\circ$ ($2\alpha = 180^\circ =$ lineares Molekül). Auf Grund der Auswahlregeln für 3-atomige, symmetrische Moleküle muss dem Spektrum ein verbotener Elektronenübergang zugeschrieben werden. Die Berechnung der Frequenzen der antisymmetrischen Schwingung ergibt die Werte $\omega_{as}'' = 360 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{as}' = 290 \text{ cm}^{-1}$.

§ 1. Einleitung.

Das Bandenspektrum des Tellurdichlorids im Gebiet zwischen 6400 und 4700 ÅE ist schon wiederholt Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen¹⁾ gewesen, eine vollständige Analyse ist jedoch bisher nicht durchgeführt worden. Da ein dreiatomiges Molekül 3 verschiedene Schwingungsformen besitzt, können bei einem Elektronenübergang bis 3 Schwingungsquantenzahlen gleichzeitig ihren Wert ändern. Jeder beobachteten Bande sind daher 6 Quantenzahlen zuzuordnen, die, wie schon WEHRLI gezeigt hat, mit Hilfe des Isotopeneffekts bestimmt werden können.

Nach neueren Messungen²⁾ der Sättigungsdrucke von TeCl_2 erscheint das Absorptionsspektrum dieses Moleküls erst bei verhältnismässig hohem Druck, z. B. verglichen mit den ultravioletten Spektren der Quecksilberhalogenide, die schon bei etwa 1000mal kleinerem Druck beobachtbar sind. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass es sich um ein „verbotenes“ Elektronenbandensystem handeln dürfte, wobei für die beobachteten Schwingungsübergänge die Auswahlregeln für den „verbotenen“ Übergang gelten müssten. Da bisher keine Analyse eines ähnlichen Spektrums vorliegt, schien es der Mühe wert, das bereits bekannte Spektrum insbesondere von

¹⁾ M. WEHRLI, *Helv. Phys. Acta* **9**, 208, 1936; **11**, 339, 1938. – L. LARIONOW, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **2**, 67; **3**, 11, 1935.

²⁾ M. WEHRLI und N. GUTZWILLER, *Helv. Phys. Acta* **14**, 307, 1941.

diesem Gesichtspunkt aus neu zu untersuchen. Um dabei möglichst viele eindeutige Isotopieaufspaltungen an den Bandenkanten messen zu können, wurden Spektrogramme mit normalem und „schwerem“ TeCl_2 , d. h. einem Präparat mit angereichertem Cl^{37} , aufgenommen.

§ 2. Herstellung des Tellurdichlorides, TeCl_2^{37} .

Tellurdichlorid lässt sich durch Überleiten von Chlorgas über fein verteiltes Tellur-Metall bei einer Temperatur von $150\text{--}200^\circ\text{C}$ darstellen. Es standen etwa 16 mg HCl -Gas von CLUSIUS¹⁾ mit einem Gehalt an Cl^{37} von ungefähr 75% zur Verfügung. Natürlich vorkommendes Chlorgas besitzt das Isotopenverhältnis $\text{Cl}^{35}:\text{Cl}^{37} = 3:1$. Bei dem hier verwendeten schweren Chlor war das Verhältnis zugunsten des Cl^{37} verschoben und betrug rund 1:3.

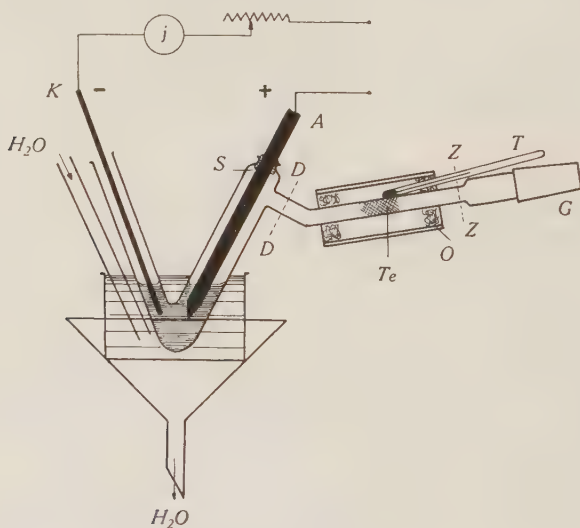


Fig. 1.
Herstellung von TeCl_2^{37} .

Nach zahlreichen Vorversuchen mit gewöhnlichem Chlorwasserstoff erwies sich folgende Methode als die günstigste, um aus der kleinen verfügbaren Menge HCl -Gas mit genügender Ausbeute TeCl_2 zu erhalten: In $1,5\text{ cm}^3$ destilliertem Wasser wurden die vorhandenen 16 mg Chlorwasserstoff gelöst. Durch Elektrolyse dieser Salzsäure entstand freies Chlor, das unmittelbar über das Tellur ge-

¹⁾ Der verwendete Chlorwasserstoff stammte aus dem Laboratorium von Herrn Prof. Dr. K. CLUSIUS in München, dem ich für die Überlassung der wertvollen Substanz zu danken habe.

leitet wurde. Die Apparatur bestand aus einem in Fig. 1 skizzierten Rohr aus Pyrexglas und aus einem kleinen, zylindrisch gewickelten elektrischen Ofen. Als Elektroden dienten 2 Graphitstäbe von 2 bzw. 4 mm Durchmesser. Die Anode A war mit weißem Siegelack S fest eingekittet. Die Kathode K wurde nur eingeschoben. Bei Te befand sich ein im Vakuum aufgedampfter Tellur-Spiegel, der während der Elektrolyse mit dem Ofen O dauernd auf einer Temperatur von 170—180° gehalten wurde. Der Stromdurchgang erfolgte eine halbe Stunde lang mit einer Stärke von 0,3 A. Das „V“-Stück des Rohres wurde mit Wasser gekühlt. Da TeCl_2 sehr hygroskopisch ist, wurde das Rohr nach Abbruch der Elektrolyse bei DD abgeschmolzen und die Substanz mit dem Schliff G an die Vakuumpumpe angeschlossen. Der Ofen wurde erst abgeschaltet, nachdem sich weder Luft noch Wasserdampf mehr über der Substanz befanden. Durch Zuschmelzen bei ZZ wurde das Präparat luftdicht verschlossen.

§ 3. Apparate und Versuchsmethodik.

Die Aufnahmen wurden an dem von HAGENBACH¹⁾ konstruierten 6-m-Konkavgitter in I. Ordnung mit einer Dispersion von 2,65 ÅE/mm gemacht. Als Absorptionsgefäße dienten Rohre aus Pyrexglas oder Quarz mit aufgeschmolzenen Planfenstern. Die Länge der absorbierenden Schicht betrug beim gewöhnlichen TeCl_2 80 cm, beim schweren 60 cm. Dampfdruck und -temperatur konnten mit 2 elektrischen Öfen unabhängig voneinander auf die gewünschten Werte eingestellt werden. Zur Messung der Temperaturen dienten Thermoelemente. Es wurden Aufnahmen bei Drucken von 10—40 mm Hg hergestellt. Die verwendeten Agfa I.S.S.-Filme erforderten, je nach dem Dampfdruck, Belichtungszeiten von 10 Minuten bis 10 Stunden. Die Lichtquelle bestand aus einer Punktlichtlampe (Osram 400 Watt). Das Ausmessen der Bandenkanten erfolgte mit Hilfe eines Fe-Vergleichs-Spektrums.

§ 4. Experimentelle Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die Messergebnisse der Aufnahmen enthalten. Die Anzahl der ausgemessenen Bandenkanten konnte gegenüber früher auf beiden Seiten des Spektrums beträchtlich vermehrt werden. Alle Kanten sind mehr oder weniger diffus und nach Rot abgeschattiert. Durch die Unschärfe ist die Messgenauigkeit stark beeinträchtigt; sie beträgt im ungünstigsten Falle $\pm 0,3$ ÅE, was $\pm 0,7$ bis $\pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$ entspricht.

¹⁾ A. HAGENBACH, Verh. Nat. Ges. Basel **38**, 29, 1927.

Tabelle 1.

Die an leichtem und schwerem TeCl_2 gemessenen Bandenkanten.

Leichte Filme		Schwere Filme		I	Quantenzahlen			Diff. $\Delta\nu - \nu_i - \nu$
TeCl_2^{35}	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$	TeCl_2^{37}			ν_s	ν_{as}	ν_d	
1)	2)	3)	4)	5)	6)			7)
15351,1				1				
			405,3	1				
15614,6			637,8	1				
			664,0	1				
			904,2	1				
15909,3			932,6	1	0	4	1 0 0 0	+ 23,3
16033,3				1	0	4	1 0 2 0	
16159,0			168,7	1	0	3	1 0 0 2	
16286,7			305,0	1	0	3	1 0 0 0	+ 18,3
17397,2				1				
16409,6			421,0	1	0	3	1 0 2 0	
16530,6			544,0	1	2	4	1 0 0 0	
			606,7	1	1	3	1 0 0 0	
			677,9	2	0	2	1 0 0 0	+ 12,2
16665,7				1				
16772,2				2	0	2	1 0 2 0	
16789,9			786,6	1	1	2	1 0 0 2	
16851,9				1	2	3	1 0 0 0	
16907,2			911,2	1				
16972,9				1				
16980,7			980,4	3	1	2	1 0 0 0	
17048,2			049,7	3	0	1	1 0 0 0	+ 1,5
17098,6			101,6	3	1	2	1 0 2 0	
			148,8	1	2	2	1 0 0 2	
			168,2	2	0	1	1 0 2 0	
17169,4			213,4	1				
17210,8			235,4	1	1	1	1 0 0 2	
17234,5			282,2	1	2	2	1 0 0 0	
17279,2				1	0	0	1 0 0 2	
17310,9				1				
17354,5			349,7	1				
17361,1			352,0	3	1	1	1 0 0 0	
17431,7			426,8	1	0	0	1 0 0 0	- 4,9
17465,2				1				
17474,9			474,3	3	1	1	1 0 2 0	
17529,2				1	2	1	1 0 0 2	
17552,6			543,3	1	0	0	1 0 2 0	
17591,5			585,3	2	3	2	1 0 0 0	
17665,5			656,4	1				
17677,6			665,1	3	2	1	1 0 0 0	
17744,8	738,2		731,2	3	1	0	1 0 0 0	- 13,6
17789,9			779,5	3	2	1	1 0 2 0	
17840,1			831,8	2	3	1	1 0 0 2	
17861,4			851,6	2	1	0	1 0 2 0	
17901,1			886,7	2	4	2	1 0 0 0	
17973,5	964,2	965,8	960,6	3	3	1	1 0 0 0	
17985,8				1				
18037,1			030,6	1				
18057,9	048,1	048,1	037,1	4	2	0	1 0 0 0	- 20,8

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Leichte Filme		Schwere Filme		I	Quantenzahlen			Diff. $\Delta\nu = \nu_i - \nu$
TeCl_2^{35}	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$	TeCl_2^{37}			ν_s	ν_{as}	ν_d	
1)	2)	3)	4)	5)	6)			7)
18163,6			134,2	2	4 1	1 0	0 2	
18174,8			151,4	3	2 0	1 0	2 0	
			197,0	1	5 2	1 0	0 0	
18241,1		230,5	214,9	1	3 0	1 0	0 2	
18255,1				1				
			259,4	1	4 1	1 0	0 0	
18342,5			332,4	1				
18366,5	354,7	354,3	339,8	4	3 0	1 0	0 0	- 26,7
18435,2	423,7			1	4 1	1 0	2 0	
18466,2			439,6	2	5 1	1 0	0 2	
18481,2			456,0	3	3 0	1 0	2 0	
18548,8	535,4	534,0	523,0	2	4 0	1 0	0 2	
18591,2	576,3		562,2	1	5 1	1 0	0 0	
			632,4	1				
18675,9	660,2	657,5	644,6	4	4 0	1 0	0 0	- 31,3
18729,1			699,7	1	5 1	1 0	2 0	
18771,3			740,3	3	6 1	1 0	0 2	
18787,9		768,1	755,8	3	4 0	1 0	2 0	
18818,3			786,5	1	7 2	1 0	0 0	
18839,2		821,1	804,2	1	5 0	1 0	0 2	
18896,9	880,5	881,6	860,6	1	6 1	1 0	0 0	
			906,2	1				
			930,2	1				
18982,3	961,8	964,7	941,3	3	5 0	1 0	0 0	- 41,0
19031,8	014,8	015,9	995,3	1	6 1	1 0	2 0	
19072,1	053,6		036,2	2	7 1	1 0	0 2	
19084,3			054,7	2	5 0	1 0	2 0	
19121,0			084,9	1	8 2	1 0	0 0	
19141,9			109,7	1	6 0	1 0	0 2	
19202,2		184,1	161,3	2	7 1	1 0	0 0	
		205,1	231,0	1				
19287,7	262,8	265,8	243,6	2	6 0	1 0	0 0	- 44,1
19337,4		314,9	291,5	1	7 1	1 0	2 0	
19371,8	358,7		329,9	2	8 1	1 0	0 2	
19394,0			352,3	1	6 0	1 0	2 0	
19427,2			377,5	1	9 2	1 0	0 0	
			403,8	1	7 0	1 0	0 2	
19501,1			456,3	2	8 1	1 0	0 0	
			470,3	1	9 2	1 0	0 2	
			503,4	1				
19595,5	571,7	570,9	544,1	2	7 0	1 0	0 0	- 51,4
19675,3			626,3	2	9 1	1 0	0 2	
19700,5			650,2	1	7 0	1 0	2 0	
			676,1	1	10 2	1 0	0 0	
			699,7	1	8 0	1 0	0 2	
19802,0			749,9	2	9 1	1 0	0 0	
			811,0	1				
19897,3	872,4	870,4	840,9	2	8 0	1 0	0 0	- 56,4
19947,4				1	9 1	1 0	0 2	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Leichte Filme		Schwere Filme		I	Quantenzahlen			Diff. $\Delta\nu = \nu_i - \nu$
TeCl_2^{35}	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$	TeCl_2^{37}			ν_s	ν_{as}	ν_δ	
1)	2)	3)	4)	5)	6)			7)
19976,1			925,1	1	10 1	1 0	0 2	
			956,1	1	8 0	1 0	2 0	
			970,5	1	11 2	1 0	0 0	
			999,6	1	9 0	1 0	0 2	
20097,7			042,1	1	10 1	1 0	0 0	
			094,1	1				
20198,4	170,7	162,2	133,8	2	9 0	1 0	0 0	- 64,6
			210,2	1	11 1	1 0	0 2	
			240,1	1	12 2	1 0	0 0	
20241,4				2	10 1	1 0	2 0	
			292,3	1	10 0	1 0	0 2	
			333,2	1	11 1	1 0	0 0	
			389,2	1				
	473,5	457,6	430,0	1	10 0	1 0	0 0	
			532,8	2	10 0	1 0	2 0	
20534,9				1	11 1	1 0	2 0	
			586,1	1	11 0	1 0	0 2	
		755,8	639,6	1	12 1	1 0	0 0	
			717,5	1	11 0	1 0	0 0	
			794,2	1				
			823,6	1				
20837,5				1				
			840,6	2				
20853,6				1				
			877,1	1				
			919,5	1				
		037,9	999,0	1	12 0	1 0	0 0	
			117,0	1				
21145,6				1				
21163,0				1				
			168,0	1				
			203,4	1				
21448,6				1				

1) bis 4): gemessene Kanten in cm^{-1} ; Tausender und Zehntausender dieser Zahlenwerte sind in den Kolonnen 2) bis 4) weggelassen.

5) Geschätzte Intensitäten.

6) Schwingungsquantenzahlen in der Reihenfolge $\nu' \nu''$.

7) Isotopieaufspaltungen aus Kolonnen 1) und 4) berechnet.

Im Spektrum (vgl. Fig. 2) fallen zwei lange Reihen fast äquidistanter Banden durch grosse Intensität auf, die auch in Tab. 1 durch Fettdruck der Quantenzahlen hervorgehoben sind. Die Abstände der Kanten betragen im langwelligen Teil rund 380 cm^{-1} , im kurzwelligen Teil rund 310 cm^{-1} . Die Grenze zwischen den beiden Reihen bildet die Bande $17431,7 \text{ cm}^{-1}$. Alle starken Banden

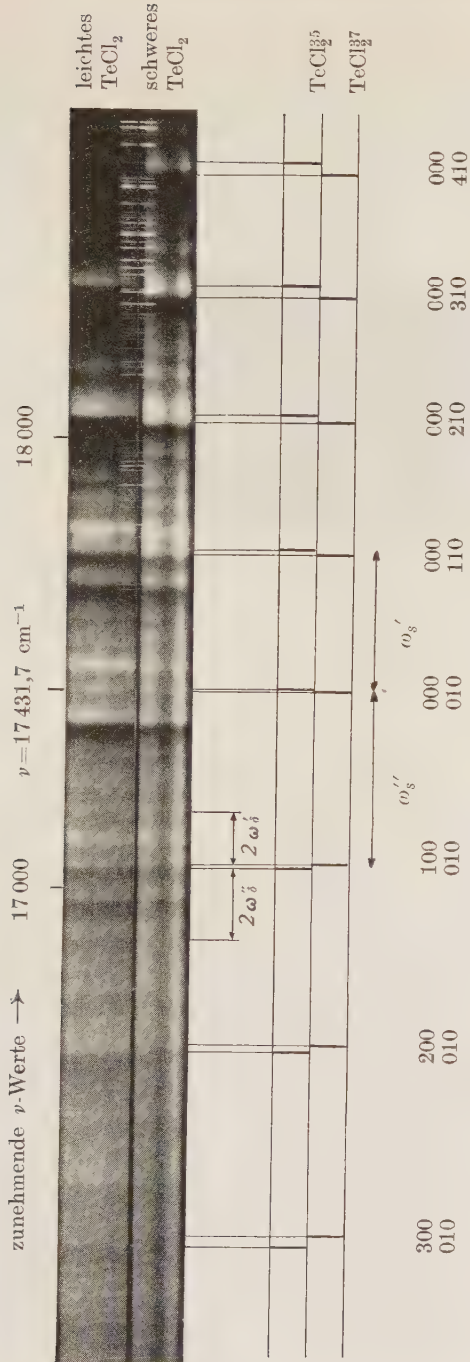


Fig. 2.

Die Spektren von leichtem und schwerem Tellurdichlorid.

Das Spektrum erstreckt sich noch rund um 2000 cm^{-1} weiter in Richtung kurzer Wellen.

Die Skizze hebt einen Teil der Kanten des symmetrischen Teilsystems hervor.

Die zugehörigen Quantenzahlen sind in der Reihenfolge $\begin{bmatrix} \nu''_s & \nu''_{as} & \nu''_s \\ \nu'_s & \nu'_{as} & \nu'_s \end{bmatrix}$ angegeben.

haben einen schwächeren Begleiter. Die Deutung dieser Kantendopplung als Isotopieeffekt des Chlors hat bereits WEHRLI¹⁾ ausgesprochen. Sie findet ihre Bestätigung durch den Vergleich der Aufnahmen des gewöhnlichen und des schweren TeCl_2 (vgl. Fig. 2 und 3). Die starken Kanten auf den „leichten“ Filmen sind dem

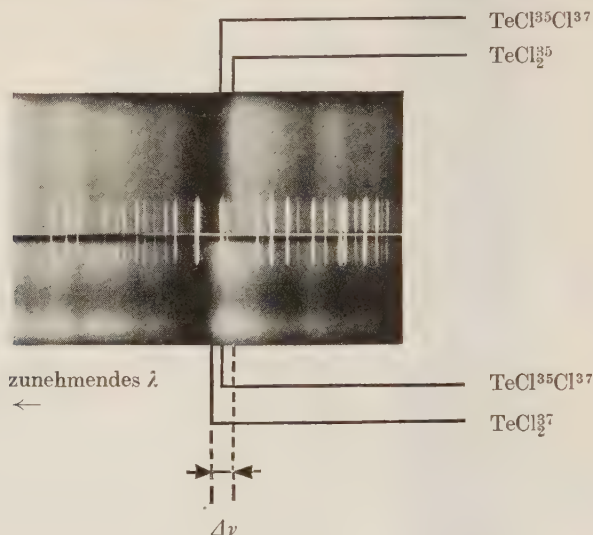


Fig. 3.

Isotopie-Aufspaltung der $\begin{bmatrix} 0001 \\ 310 \end{bmatrix}$ -Bande des Tellurdichlorides.

Die Kante des Mischmoleküls $\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$ stimmt bei beiden Aufnahmen mit ihrer Wellenzahl überein.

TeCl_2^{35} -Molekül zuzuordnen, auf den „schweren“ Filmen dem TeCl_2^{37} -Molekül. Die schwachen Kanten stimmen in ihrer Wellenzahl auf beiden Aufnahmen überein, sie müssen somit dem Mischmolekül $\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$ zugeschrieben werden, das ja sowohl im gewöhnlichen wie im schweren TeCl_2 vorhanden sein muss. Die Häufigkeit der drei Moleküle TeCl_2^{35} , $\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$ und TeCl_2^{37} und damit die Intensität der entsprechenden Kanten verhalten sich beim gewöhnlichen TeCl_2 (25% Cl^{37}) wie 9:6:1, bei den schweren Aufnahmen (75% Cl^{37}) gerade umgekehrt wie 1:6:9.

In Tab. 1 sind auch die Isotopieaufspaltungen, wie sie aus den Messungen an den stärkeren Bandenkanten folgen, zusammengestellt. Man erkennt, dass die Grösse der Aufspaltung mit wachsender Bandenfrequenz regelmässig abnimmt. An der Grenzstelle $17431,7 \text{ cm}^{-1}$ der oben genannten Reihen kehrt das Vorzeichen um.

¹⁾ M. WEHRLI, H. P. A. **9**, 208, 1936.

§ 5. Normalschwingungen und Auswahlregeln.

Der Deutung des beschriebenen Spektrums wird die Annahme zugrunde gelegt, dass es sich beim TeCl_2 -Molekül um ein harmonisch schwingendes, symmetrisches 3-Massen-Modell handelt. Alle im schwingenden Molekül auftretenden Atomverrückungen können dann in 3 Komponenten zerlegt werden (vgl. Fig. 4). Die symmetrische Valenzschwingung entspricht der Schwingung 2-atomiger Moleküle, während antisymmetrische und Deformations-Schwingungen nur bei mehratomigen Molekülen auftreten können. Die symmetrische Valenzschwingung ist im linearen und im gewinkelten Molekül eine totalsymmetrische Schwingung, da die Verrückungen in beiden Fällen zu allen Symmetrieebenen des Moleküls symmetrisch sind. Das gleiche gilt für die Deformationsschwingung im ge-

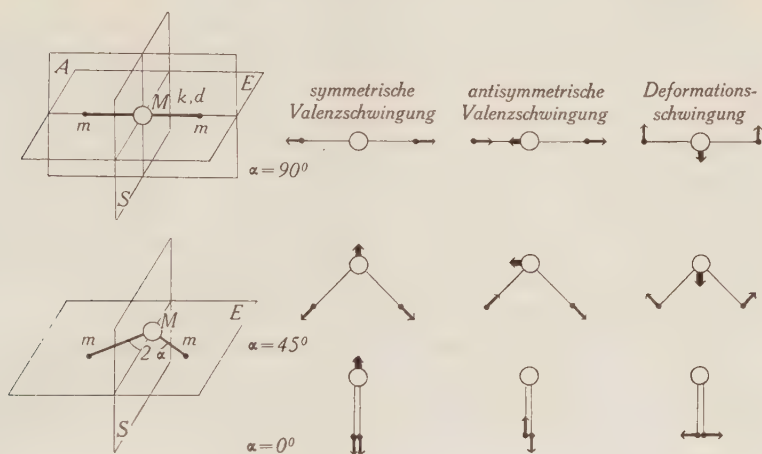


Fig. 4.

Das symmetrische 3-atomige Molekül und seine Normalschwingungen.

A, E, S = Symmetrieebenen des Moleküls. M, m = Atommassen.

k, d = Federkonstanten. α = Valenzwinkel.

winkelten Molekül. Die andern Schwingungen sind zu je einer Symmetrieebene antisymmetrisch.

Stellt man die Energie jeder Normalschwingung mit Potentialkurven dar, so werden im allgemeinen Fall die Minima der Kurven für die symmetrische Schwingung vor und nach der Elektronenanregung gegeneinander verschoben sein; bei der antisymmetrischen Schwingung hingegen nicht. Bei der Deformationsschwingung tritt eine Verschiebung ein, wenn der Valenzwinkel sich durch die Anregung ändert. Diese Aussagen sind am Beispiel des linearen

Moleküls leicht einzusehen. Dazu trägt man bei der symmetrischen Schwingung die Energie als Funktion der Entfernung eines Endatoms vom Molekülschwerpunkt auf. Stellt sich nach der Elektronenanregung eine neue Gleichgewichtslage ein, so ist die Potentialmulde dieser neuen Lage entsprechend verschoben. Bei der antisymmetrischen und Deformations-Schwingung wird die Energie als Funktion der Verrückungen des Zentralatoms aufgetragen. Diese Verrückungen erfolgen auch noch nach der Anregung um den Schwerpunkt des ruhenden Moleküls, d. h. die Minima der beiden Kurven stehen senkrecht übereinander. Die gleichen Überlegungen gelten für das gewinkelte Molekül. Dabei ist zu beachten, dass durch die Winkelung eine Symmetrieebene (Ebene A in Fig. 4) verloren geht. Infolgedessen ist die Deformationsschwingung totalsymmetrisch.

Die Intensitätsverteilung innerhalb eines Bandenzuges hängt von der Lage und der Form der Potentialkurven ab. Es lassen sich darum aus ihr Schlüsse auf die beteiligten Schwingungen ziehen. Bei verschobenen Potentialkurven treten in Absorption mehr oder weniger lange v' -Bandenzüge auf. Die maximale Intensität liegt bei einem Wert $v' > 0$, der von der Grösse der Verschiebung abhängt (Franck-Condon-Prinzip). Liegen die Minima der beiden Potentialkurven senkrecht übereinander, so entstehen ganz kurze Bandenzüge, deren Glied mit $v' - v''$ das intensivste ist. In den nächsten Gliedern fällt die Intensität rasch ab¹⁾.

HERZBERG und TELLER²⁾ haben aus wellenmechanischen Betrachtungen die Schwingungsauswahlregeln für mehratomige Moleküle hergeleitet. Danach können bei einem Elektronenübergang die Quantenzahlen der totalsymmetrischen Schwingungen beliebig wechseln. Bei den nichttotalsymmetrischen Schwingungen muss die Summe aller Quantenzahldifferenzen eine gerade Zahl sein, falls ein erlaubter Elektronenübergang vorliegt. Im Falle verbotener Übergänge müssen zwei Gruppen nicht-totalsymmetrischer Schwingungen unterschieden werden: Solche, die symmetrisch sind bezüglich desselben Symmetrieelements, für welches die Elektronenauswahlregel durchbrochen wurde, und solche, die antisymmetrisch sind in bezug auf dieses Symmetrieelement. Für die erste Gruppe

¹⁾ Die Intensitäten können mit Formeln, die den von E. HUTCHISSON, *Phys. Rev.* **36**, 410, 1930, angegebenen analog sind, berechnet werden. Die Durchrechnung für das Beispiel eines verbotenen Elektronenüberganges zeigt, dass bereits Übergänge mit $\Delta v = 1$ nur halb so intensiv sind als jene mit $\Delta v = 0$; bei $\Delta v = 3$ sinkt die Intensität bereits auf einen Fünftel.

²⁾ G. HERZBERG und E. TELLER, *Zeitschr. f. phys. Chemie B* **21**, 410, 1933.

muss die Summe der Quantenzahldifferenzen gerade sein, für die zweite Gruppe ungerade. Liegen besondere Verhältnisse vor, wie gleichgrosse Gleichgewichtsabstände, oder gleiche Winkelung in beiden Elektronenzuständen, dann treten bei totalsymmetrischen Schwingungen nur geradzahlige Quantenzahldifferenzen auf¹⁾.

Berücksichtigt man das Verhalten der drei Normalschwingungen des TeCl_2 in bezug auf die Symmetrieebenen des Moleküls, so gelangt man zu den Auswahlregeln, wie sie in Tab. 2 für das lineare und das gewinkelte, 3-atomige Molekül zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Auswahlregeln für das symmetrische, 3-atomige Molekül.

	Erlaubter Elektronen-Übergang			Verbotener Elektronen-Übergang		
	Differenz der Schwin- gungs-Quantenzahlen			Differenz der Schwin- gungs-Quantenzahlen		
Art der Schwingung	<i>s</i>	<i>as</i>	<i>δ</i>	<i>s</i>	<i>as</i>	<i>δ</i>
Lineares Molekül	<i>g</i> und <i>u</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i> und <i>u</i>	<i>u</i>	<i>g</i>
	<i>g</i> und <i>u</i>	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>g</i> und <i>u</i>	<i>g</i>	<i>u</i>
Gewinkeltes Molekül	<i>g</i> und <i>u</i>	<i>g</i>	<i>g</i> *)	<i>g</i> und <i>u</i>	<i>u</i>	<i>g</i> *)

g bedeutet: $\Delta v =$ eine gerade Zahl

u „ $\Delta v =$ eine ungerade Zahl.

*) Obwohl hier die Deformationsschwingung totalsymmetrisch ist, treten nur Übergänge $\Delta v = 0, 2, 4, \dots$ auf, wenn die Grösse des Valenzwinkels nicht stark ändert.

§ 6. Deutung des experimentellen Materials.

Auf Grund der Überlegungen des § 5 müssen die in § 4 beschriebenen Reihen fast äquidistanter Banden Übergängen der *symmetrischen* Valenzschwingung zugeschrieben werden. Die Bande $17431,7 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dann der Nullstelle, d. h. dem Übergang $v_s'' = 0 \rightarrow v_s' = 0$. Die daran im Abstand von je 380 cm^{-1} in Richtung längerer Wellen anschliessenden Banden entstehen aus Übergängen $v_s'' > 0 \rightarrow v_s' = 0$. Auf der entgegengesetzten Seite der Nullstelle schliessen sich die Banden mit $v_s'' = 0 \rightarrow v_s' > 0$ an. Eine Reihe weiterer Banden entspricht hinsichtlich Wellenlängen und Intensitäten Übergängen zwischen höher angeregten Niveaus bei-

¹⁾ Siehe z. B. M. WEHRLI, H.P.A. **7**, 676, 1934.

der Elektronenzustände. Alle Banden des Spektrums, die Übergängen der symmetrischen Normalschwingung angehören, werden im folgenden als *symmetrisches* Teilbandensystem bezeichnet. Sie sind dadurch ausgezeichnet, dass sie alle denselben Übergang der antisymmetrischen, bzw. der Deformations-Schwingung aufweisen. In der Tabelle 1 erkennt man diese Banden an den Quantenzahlen 00 in der Kolonne v_s . Nach Eintragen der Frequenzen des symmetrischen Teilsystems in ein Kantenschema wurden die genauen Werte für die symmetrischen Schwingungsfrequenzen und die zugehörigen Anharmonizitäten bestimmt. Für das TeCl_2^{35} -Molekül gilt

$$\omega_s'' = 391,2 \pm 3,5 \text{ cm}^{-1}, \quad x_s'' \omega_s'' = 2,5 \text{ cm}^{-1}$$

und

$$\omega_s' = 313,7 \pm 0,9 \text{ cm}^{-1}, \quad x_s' \omega_s' = 0,5 \text{ cm}^{-1}$$

Die Intensitätsverteilung (siehe Tabelle 3) entspricht derjenigen 2-atomiger Moleküle.

Tabelle 3.

Geschätzte Intensitäten des symmetrischen Teilbandensystems von TeCl_2^{35} .

$v_s' \backslash v_s''$	0	1	2	3	4
0	1	3	2	1	1
1	3	3	3	1	
2	4	3	1	1	1
3	4	3	2		
4	4	1	2		
5	3	1	1		
6	2	1			
7	2	2	1		
8	2	2	1		
9	2	1	1		
10	1	1	1		
11	1	1	1		
12		1	1		

Tabelle 1 enthält noch die Frequenzdifferenzen zwischen leichten und schweren Kanten für die stärkeren Banden des Spektrums. Trägt man diese Isotopieaufspaltungen $\Delta\nu = \nu_i - \nu$ als Funktion der Kantenfrequenzen des leichten Moleküls auf, so gelangt man zu Fig. 5. Die als kleine Kreise gezeichneten Messpunkte bestimmen eine Gerade mit der Neigung $f = -0,021$. f heisst Isotopiefaktor

und wird im § 7 diskutiert. Die Aufspaltung der Nullstelle des symmetrischen Teilsystems beträgt $-4,9 \text{ cm}^{-1}$.

Die übrigen Banden des Spektrums stehen in auffälliger Beziehung zu denen des symmetrischen Teilsystems. Je zwei davon begleiten eine der bereits gedeuteten derart, dass die eine auf der Seite kürzerer Wellen im Abstand 116 cm^{-1} und die andere auf der entgegengesetzten Seite im Abstand 142 cm^{-1} liegt. Sie haben alle

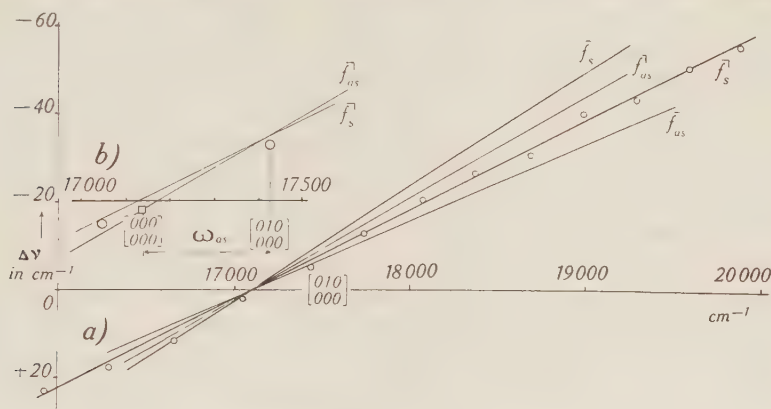


Fig. 5.

Isotopieaufspaltungen als Funktion der Kanten von TeCl_2^{35} in Wellenzahlen.

- a) \bar{f}_s berechneter Wert für die symmetrische Valenzschwingung im linearen Molekül; $\alpha = 90^\circ$.
 \bar{f}_{as} berechneter Wert für die antisymmetrische Valenzschwingung im linearen Molekül; $\alpha = 90^\circ$.
 \bar{f}_s gemessener Wert für die symmetrische Valenzschwingung im gewinkelten Molekül; $\alpha = 36^\circ$.
 \bar{f}_{as} berechneter Wert für die antisymmetrische Valenzschwingung im gewinkelten Molekül; $\alpha = 36^\circ$.
- b) vergrößerter Ausschnitt von a) im Gebiet der Nullbande. Die Aufspaltung der Nullbande ist graphisch mit Hilfe der Aufspaltungsgeraden \bar{f}_{as} ermittelt.

geringere Intensität als die Bande, der sie zugeordnet sind. Dieses regelmässige Verhalten legt den Gedanken nahe, dass diese Begleitbanden dem gleichen symmetrischen Übergang angehören, wie die von ihnen eingeschlossenen Banden, sich aber von ihnen unterscheiden, indem im untern, bzw. obern Elektronenzustand mindestens ein Quant der antisymmetrischen, oder der Deformationschwingung angeregt sein muss. Nach der Grösse der Frequenzdifferenzen zu schliessen, kann es sich dabei nur um die Deformationsschwingung handeln, da die angegebenen Werte als Frequenzen

der antisymmetrischen Schwingung zu klein sind. Den Auswahlregeln entsprechend können diese Werte sowohl die einfachen, wie auch die doppelten Deformationsfrequenzen darstellen.

Die Frequenzen der Deformationsschwingung sind bei den 3-atomigen Molekülen so klein, dass bei den angewendeten Temperaturen schon im Elektronengrundzustand mehrere Schwingungsniveaus angeregt sind, von denen aus Übergänge erfolgen. Die Diagonalgruppen können nicht aufgelöst werden. Doch macht sich das Auftreten dieser Übergänge beim Ausmessen der Kanten bemerkbar. Auf Filmen, die bei verschiedener Temperatur aufgenommen wurden, erhält man für die gleiche Kante voneinander abweichende Werte ν . Die Abweichung beträgt bis 7 cm^{-1} , ein Wert, der die im § 4 angegebene Messgenauigkeit weit übersteigt. Diese Temperaturabhängigkeit der ν -Werte ist bei mehratomigen Molekülen wiederholt beobachtet¹⁾ und von SPONER und TELLER²⁾ theoretisch begründet worden. Bei den Aufnahmen mit leichtem und schwerem TeCl_2 war die Dampftemperatur notwendigerweise verschieden, da die Absorptionsgefässe verschieden lang waren. So erklären sich die verhältnismässig grossen Abweichungen der gemessenen Isotopieaufspaltungen von der gemittelten Geraden in Fig. 5.

§ 7. Theorie der Isotopieaufspaltung und Struktur des TeCl_2 -Moleküls.

Ersetzt man in einem Molekül einzelne Atome durch schwerere, bzw. leichtere Isotope, so ändern sich die Frequenzen der Normalschwingungen im Sinne einer Verkleinerung, bzw. Vergrösserung. Man definiert als Isotopiefaktor

$$f = \frac{\Delta \omega}{\omega} = \frac{\omega_i - \omega}{\omega} \quad 3) \quad (1)$$

ω , bzw. ω_i = Frequenz einer Normalschwingung vor, bzw. nach dem Austausch von Atomen durch Isotope. Für die einfacheren Moleküle lassen sich diese Faktoren f aus den Gleichungen für die Schwingungsfrequenzen berechnen. Für 3-atomige, symmetrische Moleküle lauten diese Gleichungen⁴⁾:

¹⁾ z. B. bei Hg-Halogeniden, P. MÜLLER, H. P. A. **15**, 247, 1942.

²⁾ H. SPONER und E. TELLER, Rev. Mod. Phys. **13**, 76, 1941.

³⁾ Werden in einem rechtwinkligen Koord.-System die Isotopieaufspaltungen $\Delta \nu$ als Funktion der Frequenzen ν aufgetragen, so erhält man eine Gerade, deren Neigung gleich dem Werte von f ist.

⁴⁾ F. LECHNER, Wiener Ber. **141**, 291, 1932; siehe auch K. W. F. KOHL-RAUSCH: „Der Smekal-Raman-Effekt“, Erg. Bd., p. 64 ff.

a) lineares Molekül: ¹⁾

$$\omega_s^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{k}{m} \quad (2)$$

$$\omega_{as}^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{k}{m} \cdot p \quad (3)$$

$$\omega_d^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{2d}{m} \cdot p \quad p = \frac{M+2m}{M} \quad (4)$$

Werden darin an Stelle der Atommassen m die isotopen Massen $m_i = m + \Delta m$ eingesetzt, so lassen sich die Faktoren f berechnen²⁾:

$$\bar{f}_s = \frac{-\Delta m}{2m} \quad (5)$$

$$\bar{f}_{as} = \bar{f}_d = \frac{-\Delta m}{2m} \cdot \frac{1}{p} \quad (6)$$

b) gewinkeltes Molekül: ³⁾

$$\omega_s^2 + \omega_d^2 = \frac{1}{A} \cdot \left[\frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{2d}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cdot \sin^2 \alpha \right) \right] \quad (7)$$

$$\omega_s^2 \cdot \omega_d^2 = \frac{1}{A^2} \cdot \frac{k}{m} \cdot \frac{2d}{m} \cdot p \quad (8)$$

$$\omega_{as}^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cdot \sin^2 \alpha \right). \quad (9)$$

In die Formeln für die Aufspaltungsfaktoren für gewinkelte Moleküle geht der Valenzwinkel α ein. Man erhält aus (1) und (9)

$$\bar{f}_{as}^1 = \frac{-\Delta m}{2m} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2m}{M} \cdot \sin^2 \alpha}. \quad (10)$$

Für $\alpha = 90^\circ$, also für das lineare Molekül, geht dieser Ausdruck in den für f_{as} gefundenen über. Die kompliziertere Form der Gleichungen (7) und (8) erlaubt es nicht, die Isotopiefaktoren \bar{f}_s^1 und \bar{f}_d^1 auf gleiche Weise zu berechnen. Eine Abschätzung dieser Grössen zeigt jedoch, dass die Werte von \bar{f}_s^1 und \bar{f}_{as}^1 zwischen denjenigen von \bar{f}_s und \bar{f}_{as} liegen. Dies lässt sich aus einer Betrachtung der Atomverrückungen folgern: Fig. 4. zeigt die Verrückungen eines

¹⁾ ω = Frequenzen der Normalschwingung in cm^{-1} .

A = Umrechnungsfaktor = $4 \cdot \pi^2 \cdot c^2 \cdot G = 5,863 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot g \cdot \text{sec}^{-2}$;

c = Lichtgeschwindigkeit, G = Atomgewichtseinheit in Gramm. k und d sind Federkonstanten in dyn/cm ; siehe auch Fig. 4.

²⁾ Durch Entwicklung nach $\frac{\Delta m}{m} \ll 1$.

³⁾ α ist der Valenzwinkel, vgl. Fig. 4.

symmetrischen, 3-atomigen Moleküls für die beiden extremen Werte des Valenzwinkels $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 0^\circ$. Das Zentralatom M bleibt bei symmetrischer Schwingung im linearen Molekül und bei antisymmetrischer Schwingung im gewinkelten Molekül in Ruhe. Ersetzt man in diesen beiden Molekülen die Endatome m durch Isotope mit der Masse $m_i = m + \Delta m$, so wird sich die Frequenz in beiden Fällen im gleichen Verhältnis ändern, wie auch aus den Gleichungen (5) und (10) für $\alpha = 0^\circ$ folgt. Das gleiche gilt auch für die antisymmetrische Schwingung des linearen Moleküls und die symmetrische Schwingung beim gewinkelten, da das Zentralatom M in diesen beiden Molekülen gleich stark an der Schwingung beteiligt ist. Es muss daher bei abnehmendem Valenzwinkel α der Aufspaltungsfaktor \bar{f}_s^I der symmetrischen Schwingung vom Werte \bar{f}_s stetig in den Wert \bar{f}_{as} übergehen. Entsprechend wechselt der Wert von \bar{f}_{as}^I für abnehmendes α von \bar{f}_{as} nach \bar{f}_s .

Da die gemessenen Aufspaltungen die Zahlenwerte von f liefern, kann daraus der Valenzwinkel des absorbierenden Moleküls berechnet werden. Für TeCl_2 betragen die berechneten Werte für f

$$\begin{array}{ll} \bar{f}_s = -0,0270 & M = 130 \\ \bar{f}_{as} = -0,0176 & m = 35 \end{array} \quad 1)$$

Die entsprechenden Geraden sind in Fig. 5 eingezeichnet. Da die experimentell gefundene Gerade zwischen \bar{f}_{as} und \bar{f}_s liegt, muss das TeCl_2 -Molekül *gewinkelt* sein²⁾. Die Winkelung ist von der Anregung unabhängig, wie aus der gleichen Neigung der Aufspaltungsgeraden beiderseits der Nullstelle hervorgeht.

Die Zahlenwerte für die Deformationsfrequenzen können jetzt angegeben werden, nachdem die gewinkelte Struktur des TeCl_2 -Moleküls feststeht. In Übereinstimmung mit der Auswahlregel $\Delta v = g$ (vgl. Tabelle 2) folgt

$$\omega_s'' = 71 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_s' = 58 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Frequenzen für die antisymmetrische Valenzschwingung können dem Spektrum nicht direkt entnommen werden.

Aus den Frequenzen der symmetrischen und der Deformations-Schwingung und aus dem Isotopiefaktor \bar{f}_s^I können die Modellkon-

¹⁾ Diese Werte sind der Arbeit von M. WEHRLE, H. P. A. **9**, 208, 1936, entnommen.

²⁾ Nach Elektronenbeugungsaufnahmen von W. GREYER, Ann. d. Phys. **26**, 1, 1936, sollte TeCl_2 linear sein, doch gibt der Autor selber diesem Ergebnis kein grosses Gewicht.

stanten k , d und α berechnet werden. Stehen ihre Zahlenwerte zur Verfügung, so lassen sich weiter nach Gleichung (9) die antisymmetrischen Schwingungsfrequenzen bestimmen.

Setzt man für die rechte Seite der Gleichung (7) den Ausdruck $\frac{1}{A} \cdot F(k, d, \alpha)$, so lautet diese

$$\omega_s^2 + \omega_\delta^2 = \frac{1}{A} \cdot F_{(k, d, \alpha)} = \frac{1}{A} \left[\frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{2d}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \alpha \right) \right] \quad (11)$$

Mit $\frac{u}{A} = 2 \cdot \omega_s \cdot \omega_\delta$ wird Gleichung (8) zu

$$2 \omega_s \cdot \omega_\delta = \frac{u}{A} = \frac{1}{A} \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{\kappa \cdot 2 a \cdot p}{m^2}} \quad (12)$$

Aus (11) und (12) bestimmt man dann ω_s und ω_δ :

$$\omega_s + \omega_\delta = \frac{1}{A^{1/2}} \sqrt{F + u}, \quad \omega_s - \omega_\delta = \frac{1}{A^{1/2}} \cdot \sqrt{F - u},$$

da ja $\omega_s > \omega_\delta$ ist, und daher

$$\omega_s = A^{-1/2} \cdot \frac{1}{2} (\sqrt{F + u} + \sqrt{F - u}) \quad (13)$$

Vernachlässigt man quadratische und höhere Glieder von $\frac{\Delta m}{m}$, so wird die Aufspaltung

$$\begin{aligned} \Delta \omega_s &= A^{-1/2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{F' + u'}{2 \sqrt{F + u}} + \frac{F' - u'}{2 \sqrt{F - u}} \right) \cdot \Delta m \\ &= A^{-1} \cdot \frac{\Delta m}{4} \left(\frac{F' + u'}{\omega_s + \omega_\delta} + \frac{F' - u'}{\omega_s - \omega_\delta} \right) \\ \Delta \omega_s &= A^{-1} \cdot \frac{\Delta m (F' \omega_s - u' \omega_\delta)}{(2 \omega_s^2 - \omega_\delta^2)}. \end{aligned} \quad (14)$$

$$F' = \frac{dF}{du} \quad u' = \frac{du}{dm}$$

Nach F' aufgelöst, erhält man

$$F' = A \cdot \frac{\frac{2 \Delta \omega_s (\omega_s^2 - \omega_\delta^2)}{\Delta m} + u' \cdot \omega_\delta}{\omega_s}, \quad \Delta \omega_s = i_s \cdot \omega_s, \quad u' = -u \frac{M + m}{(M + 2m)m}. \quad (15)$$

einen Ausdruck, der nur die experimentell bekannten Werte ω_s , ω_δ , $\Delta \omega_s$ und Δm enthält. Andererseits beträgt F' aus Gleichung (11) berechnet

$$F' = -\frac{k + 2d}{m^2}. \quad (16)$$

Die Modellkonstanten lassen sich nun aus den Gleichungen (16), (15) und (12) bestimmen. Nach einfacher Umformung wird Gleichung (16) zu

$$k + 2d = -F' \cdot m^2$$

und Gleichung (12) zu

$$k \cdot 2d = \frac{u^2 \cdot m^2}{4p}, \quad (17)$$

woraus für k , bzw. d folgt

$$k = -\frac{F' \cdot m^2}{2} + \sqrt{\frac{(F' \cdot m^2)^2}{4} - \frac{u^2 m^2}{4p}} \quad (18)$$

$$d = \frac{1}{2} \left[-\frac{F' \cdot m^2}{2} - \sqrt{\frac{(F' \cdot m^2)^2}{4} - \frac{u^2 m^2}{4p}} \right]. \quad (19)$$

Ersetzt man in Gleichung (7) $\sin^2 \alpha$ durch $1 - \cos^2 \alpha$, so wird daraus

$$\omega_s^2 + \omega_d^2 = \frac{1}{A} \cdot \left[\frac{k + 2d}{m} + \frac{4d}{M} + \frac{2k - 4d}{M} \cdot \cos^2 \alpha \right], \quad (20)$$

eine Gleichung, aus der, nach dem Einsetzen der Zahlenwerte für k und d der Valenzwinkel α folgt.

Die numerische Auswertung ergibt für die Modellkonstanten des TeCl_2 folgende Werte:

a) für den untern Elektronenzustand

$$\begin{aligned} k &= 2,18 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm} \\ d &= 4,55 \cdot 10^3 \text{ Dyn/cm} \\ \alpha &= 36^\circ \end{aligned}$$

wenn $\omega_s'' = 380 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_d'' = 71 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \omega_s'' = -0,021 \cdot 380 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta m = 2$ gesetzt werden.

b) für den obern Elektronenzustand

$$\begin{aligned} k &= 1,45 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm} \\ d &= 1,54 \cdot 10^3 \text{ Dyn/cm} \\ \alpha &= 36^\circ \end{aligned}$$

wenn $\omega_s' = 310 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_d' = 58 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt werden.

Die Frequenzen der antisymmetrischen Valenzschwingung lassen sich nun ebenfalls berechnen. Ihre Werte betragen nach Gleichung (9) $\omega_{as}'' = 360 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{as}' = 290 \text{ cm}^{-1}$; sie sind zusammen mit den beiden andern Normalschwingungen des Moleküls in Tabelle 4 enthalten. Zum Vergleich wurden die entsprechenden Frequenzen des HgCl_2 -Moleküls¹⁾ mit aufgeführt.

¹⁾ Diese Werte wurden der Arbeit von M. WEHRLI, H. P. A. 11, 339, 1938 entnommen.

Tabelle 4.

Die Ergebnisse der Schwingungsanalyse des TeCl_2
und die entsprechenden Werte von HgCl_2 .

	TeCl_2		HgCl_2	
	unterer Elektronenzustand	oberer Elektronenzustand	unterer Elektronenzustand	oberer Elektronenzustand
ω_s	391 cm^{-1}	314 cm^{-1}	362 cm^{-1}	297 cm^{-1}
ω_{as}	360 cm^{-1}	290 cm^{-1}	421 cm^{-1}	346 cm^{-1}
ω_δ	71 cm^{-1}	58 cm^{-1}	73 cm^{-1}	53 cm^{-1}
$\omega_s x_s$	2,5 cm^{-1}	0,5 cm^{-1}	0 cm^{-1}	3 cm^{-1}
α	36°	36°	90°	90°
ν_0	17142 cm^{-1}		59016 cm^{-1}	
ν_e	17223 cm^{-1}		59097 cm^{-1}	

§ 8. Das Spektrum des TeCl_2 als verbotenes System.

Für Bandensysteme 3-atomiger Moleküle erhält man aus der Kantenformel und der Definitionsgleichung (1) des Isotopiefaktors für die Aufspaltung der Nullbande

$$\Delta \nu_0 = \frac{1}{2} [(\omega'_s f'_s - \omega''_s f''_s) + (\omega'_{as} f'_{as} - \omega''_{as} f''_{as}) + (\omega'_\delta f'_\delta - \omega''_\delta f''_\delta)]. \quad (21)$$

Beim TeCl_2 gilt für alle Faktoren $f' = f''$, da die Winkelung des Moleküls durch die Anregung nicht verändert wird. Darum ist

$$\Delta \nu_0 = \frac{1}{2} [(\omega'_s - \omega''_s) \cdot f_s + (\omega'_{as} - \omega''_{as}) \cdot f_{as} + (\omega'_\delta - \omega''_\delta) \cdot f_\delta]. \quad (22)$$

Die 3 Faktoren f sind negative Zahlen, weil $m_i > m$ ist. Da auch für alle ω $\omega' < \omega''$ ist, wird $\Delta \nu_0 > 0$.

Die experimentell bestimmte Aufspaltung der Nullstelle des symmetrischen Teilsystems (vgl. § 6 und Fig. 5) ist aber negativ. Diese Nullstelle kann darum nicht die Nullbande des gesamten Bandensystems sein. Alle Banden des Spektrums müssen mit einem zusätzlichen Schwingungsübergang behaftet sein, der ihre Isotopieaufspaltung verkleinert. Ein solcher Übergang kann nur innerhalb der antisymmetrischen Schwingung erfolgen und muss, weil $\omega' < \omega''$ ist, von einem niedrigeren zu einem höheren Schwingungsniveau führen. Da die Quantenzahldifferenz Δv_{as} nicht 0 sein kann, scheidet nach § 5 auch $\Delta v_{as} = 2$ aus. Also muss $\Delta v_{as} = 1$ sein und das Spektrum, den Auswahlregeln entsprechend, einem *verbotenen* Elektronenübergang angehören.

Die Lage der Nullbande des Systems kann nun ermittelt werden. Sie besitzt eine um den Betrag ω_{as}' kleinere Frequenz als die Nullstelle des symmetrischen Teilsystems.

$$\nu_0 = 17431,7 - 290 \approx 17142 \text{ cm}^{-1}$$

Dieser berechnete Wert wurde in Fig. 5b eingetragen. Die Aufspaltung ist um den Betrag $f_{as} \cdot \omega_{as}'$ grösser als die der Nullstelle. Für die Elektronentermdifferenz ergibt sich der Wert

$$\nu_e \approx 17142 - \frac{1}{2} \cdot [(314-391) + (290-360) + (58-71)] = 17223 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Banden des TeCl_2 -Spektrums können daher mit folgender Kantenformel zusammengefasst werden

$$\begin{aligned} \nu = 17223 + 314(v_s' + \frac{1}{2}) - 0,5(v_s' + \frac{1}{2})^2 - 391(v_s'' + \frac{1}{2}) + \\ + 2,5(v_s'' + \frac{1}{2})^2 + 290(v_{as}' + \frac{1}{2}) - 360(v_{as}'' + \frac{1}{2}) + \\ + 58(v_\delta' + \frac{1}{2}) - 71(v_\delta'' + \frac{1}{2}). \end{aligned} \quad (23)$$

Tabelle 1 enthält in der vorletzten Kolonne die Quantenzahlen, wie sie den einzelnen Kanten zugeordnet werden müssen. Von den beiden zu derselben Normalschwingung gehörenden Zahlen ist die erste die des angeregten Elektronenzustandes. Der Übergang $0 \rightarrow 1$ der antisymmetrischen Schwingung ist für das ganze Spektrum charakteristisch. Eine kleine Anzahl schwacher Kanten weist keine Quantenzahlen auf, da deren Zuordnung unsicher ist.

Das vorliegende Spektrum ist ein Beispiel dafür, dass bei mehratomigen Molekülen der Elektronenübergang nicht unabhängig von der Bewegung der Kerne ist. Die Fähigkeit des Moleküls antisymmetrisch zu schwingen, führt zu Elektronenübergängen, die ohne diese Kernbewegung verboten wären.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Basel auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. WEHRLI ausgeführt, der mir dauernd tatkräftige Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge zukommen liess. An den inzwischen Verstorbenen werde ich stets in Dankbarkeit zurückdenken. Für die Ausarbeitung des im § 7 benützten Rechenverfahrens, sowie für zahlreiche, fördernde Diskussionen bin ich Herrn Prof. Dr. M. FIERZ sehr zu Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. E. MIESCHER herzlich für alle Hilfeleistung bei der Niederschrift dieser Arbeit.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

Ein Beitrag zum Zwei-Nukleon-Problem

von Konrad Bleuler.

(19. III. 1945)

In der Theorie des Mesonfeldes mit starker Kopplung an ein Nukleon besitzt das Nukleon angeregte isobare Zustände mit höheren Spin- und Ladungswerten. Auf Grund dieser Annahme werden (unter Vernachlässigung der Tensorkraft) alle Deuteronzustände mit beliebigem totalen Spin J und „isotopen Spin“ K untersucht. Es ergibt sich, dass die bereits bekannten Zustände $J = 1, K = 0$ und $J = 0, K = 1$ (3S - resp. 1S -Zustand des Deuterons) die tiefsten sind. Als nächst höheren isobaren Zustand erhält man einen 3S -Zustand, dessen Anregungsenergie zwischen 5 und 30 MeV geschätzt wird. Für die Diskussion der Anisotropie der Proton-Neutron-Streuung ist bemerkenswert, dass die 3P -Wechselwirkung für kleine Kernabstände anziehend wird.

§ 1. Einleitung.

Das Deuteron wird auf Grund eines Nukleon-Modells und eines Wechselwirkungsansatzes behandelt, welche der Mesontheorie unter Annahme starker Kopplung entnommen wurden. Nach dieser Theorie¹⁾ (wir betrachten die symmetrische Pseudoskalar- oder Vektortheorie) besitzt das Nukleon innere Freiheitsgrade, welche durch dieselben Operatoren, die in der Quantentheorie des Kugelschalters auftreten, beschrieben werden. Die entsprechenden Quantenzahlen j, m, n sind hier halbganze Zahlen und haben die folgende physikalische Bedeutung:

$$\begin{aligned} j &= \text{Spin und zugleich „isotoper Spin“}, \\ m &= \text{Spinkomponente, } m = -j, \dots, +j, \\ n + \frac{1}{2} &= \text{Ladung, } n = -j, \dots, +j. \end{aligned}$$

Der Rotationsenergie des Schalters entspricht die sog. Isobaren-Energie mit den Eigenwerten

$$\frac{\varepsilon}{2} \left[\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - 1 \right].$$

¹⁾ G. WENTZEL, *Helv. Phys. Acta* **13** (1940), S. 269; **14** (1941), S. 633; **15** (1942), S. 685; **16** (1943), S. 222 und S. 551. — J. R. OPPENHEIMER und J. SCHWINGER, *Phys. Rev.* **60** (1941), S. 150; W. PAULI und S. M. DANCOFF, *Phys. Rev.* **62** (1942), S. 85; R. SERBER und S. M. DANCOFF, *Phys. Rev.* **63** (1943), S. 143; W. PAULI und S. KUSAKA, *Phys. Rev.* **63** (1943), S. 400; F. COESTER, *Helv. Phys. Acta* **17** (1944), S. 35.

Bei der Behandlung des Zweikörperproblems¹⁾ geht man von den Spin- und Ladungsquantenzahlen der beiden Nukleonen $j_1, m_1, n_1, j_2, m_2, n_2$ zu den Variablen J, M, K, N, j_1, j_2 über, wobei:

J = Gesamtspin ($J = 0, 1, 2, \dots$),

M = Spinkomponente ($M = -J, \dots, +J$),

K = Gesamter „isotoper Spin“ ($K = 0, 1, 2, \dots$),

$N + 1$ = Ladung des Deuterons ($N = -K, \dots, +K$).

Nach dem Vektoradditionsmodell gelten die Ungleichungen

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2, \quad |j_1 - j_2| \leq K \leq j_1 + j_2. \quad (1)$$

Im Hamiltonoperator H für das Zweikörperproblem wird die Tensorkraft (Spin-Bahnpkopplung) vernachlässigt; dann wird H eine Diagonalmatrix bezüglich der 4 Quantenzahlen J, M, K, N . Die entsprechende Untermatrix von H ist dann noch eine Matrix bezüglich der beiden Spins j_1, j_2 :

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2 | H | j_1' j_2' \rangle = & \left\{ \frac{-\Delta}{M_p} + \frac{\varepsilon}{2} \left[\left(j_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(j_2 + \frac{1}{2} \right)^2 - 2 \right] \right\} \langle j_1 j_2 | 1 | j_1' j_2' \rangle \\ & + V(r) \langle j_1 j_2 | \Omega | j_1' j_2' \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

wobei r den Abstand der beiden Nukleonen, $V(r) > 0$ das Potential, M_p die Protonenmasse und Δ den Laplace-Operator bezüglich der Relativkoordinaten bedeuten. Die Wechselwirkungsmatrix Ω wurde von FIERZ²⁾ in den hier verwendeten Variablen angegeben.

Das Ziel ist nun, die Eigenwerte dieses Hamiltonoperators zu bestimmen. Dabei kann etwa die Adiabatenmethode (vgl. I, § 3) verwendet werden, d. h. man bestimmt die Eigenwerte zunächst für festen Kernabstand r , welcher die Rolle eines Parameters spielt. Die Eigenwerte W der Matrix (2), worin Δ null gesetzt wird, sind dann Funktionen von r (adiabatische Potentialkurven $W(r)$). Die Berechnung von $W(r)$ kann in den beiden folgenden Grenzfällen durchgeführt werden:

1. Für grosse Kernabstände r ist die Wechselwirkungsenergie klein gegen die Konstante ε der Isobarenenergie, so dass erstere als kleine Störung betrachtet werden kann; eine einfache Störungsrechnung ergibt dann $W(r)$ als Entwicklung nach Potenzen von $\frac{V(r)}{\varepsilon}$.

¹⁾ Vgl. § 2 der Arbeit von M. FIERZ und G. WENTZEL, Zum Deuteronproblem I, *Helv. Phys. Acta* **17** (1944), S. 215 (im Folg. als I zitiert).

²⁾ M. FIERZ, Über die Wechselwirkung zweier Nukleonen in der Mesontheorie, *Helv. Phys. Acta* **17** (1944), S. 181, vgl. Gl. IV, S. 193.

2. Wenn ε genügend klein angenommen wird, gilt bei kleinen Kernabständen: $\varepsilon \ll V(r)$. Für diesen Fall haben FIERZ und WENTZEL¹⁾ nur die Untermatrizen diskutiert, bei denen eine der beiden Quantenzahlen J und K den Wert null hat; doch erweisen sich ihre Methoden auch bei beliebigen Werten von J und K als brauchbar. Dies wird im Folgenden gezeigt werden; es soll also für den Grenzfall $\varepsilon \ll V(r)$ eine allgemeine Formel für die Eigenwerte $W(r)$ aufgestellt werden.

Die Eigenwertgleichung für $W(r)$ lautet nach (2):

$$\left\{ -W(r) + \frac{\varepsilon}{2} \left[\left(j_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(j_2 + \frac{1}{2} \right)^2 - 2 \right] \right\} a_{j_1 j_2} + V(r) \sum_{j'_1 j'_2} (j_1 j_2 | \bar{\Omega} | j'_1 j'_2) a_{j'_1 j'_2} = 0. \quad (3)$$

Für die folgende Rechnung ist es zweckmässig, die Substitution einzuführen:

$$\sigma = j_1 + j_2 + 1, \quad \delta = j_1 - j_2; \quad (4)$$

dabei sind σ und δ ganze Zahlen, welche der Bedingung

$$\sigma + \delta = \text{gerade Zahl} \quad (4a)$$

genügen. Ferner empfiehlt sich die Transformation

$$a_{\sigma\delta} = b_{\sigma\delta} \sqrt{\gamma_{\sigma\delta}}, \quad (5)$$

wobei

$$\gamma_{\sigma\delta} = \frac{1}{\sigma^2 - \delta^2} (\sigma - K)(\sigma - K + 1) \dots (\sigma + K)(\sigma - J)(\sigma - J + 1) \dots (\sigma + J). \quad (6)$$

Gleichung (3) lautet dann:

$$\left\{ -W(r) + \frac{\varepsilon}{4} [\sigma^2 + \delta^2 - 4] \right\} b_{\sigma\delta} + V(r) \sum_{\delta'} \sum_{\sigma'} (\sigma\delta | \bar{\Omega} | \sigma'\delta') b_{\sigma'\delta'} = 0. \quad (7)$$

Die transformierte Matrix $\bar{\Omega}$ hat folgende nicht verschwindende Elemente:

$$(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma, \delta) = \frac{[4K(K+1) - (\sigma + \delta + 1)(\sigma + \delta - 1) - (\sigma - \delta + 1)(\sigma - \delta - 1)]}{4(\sigma + \delta + 1)(\sigma + \delta - 1)(\sigma - \delta + 1)(\sigma - \delta - 1)},$$

$$(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma + 2, \delta) = \frac{(\sigma + K + 1)(\sigma + K + 2)(\sigma + J + 1)(\sigma + J + 2)}{(\sigma + \delta + 1)(\sigma - \delta + 1)(\sigma + \delta + 2)(\sigma - \delta + 2)},$$

$$(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma - 2, \delta) = \frac{(\sigma - K - 1)(\sigma - K - 2)(\sigma - J - 1)(\sigma - J - 2)}{(\sigma - \delta - 1)(\sigma + \delta - 1)(\sigma - \delta - 2)(\sigma + \delta - 2)},$$

¹⁾ Vgl. I, § 4 und G. WENTZEL, Zum Deuteronproblem II, Helv. Phys. Acta 17 (1944), S. 252 (im Folg. als II zitiert), vgl. § 2.

$$\begin{aligned}
(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma + 1, \delta + 1) &= 2A(\delta) \frac{(\sigma + K + 1)(\sigma + J + 1)}{(\sigma + \delta + 1)(\sigma - \delta + 1)(\sigma - \delta - 1)(\sigma + \delta + 2)}, \\
(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma - 1, \delta + 1) &= 2A(\delta) \frac{(\sigma - K - 1)(\sigma - J - 1)}{(\sigma - \delta - 1)(\sigma + \delta - 1)(\sigma + \delta + 1)(\sigma - \delta - 2)}, \\
(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma + 1, \delta - 1) &= 2A(-\delta) \frac{(\sigma + K + 1)(\sigma + J + 1)}{(\sigma - \delta + 1)(\sigma + \delta + 1)(\sigma + \delta - 1)(\sigma - \delta + 2)}, \\
(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma - 1, \delta - 1) &= 2A(-\delta) \frac{(\sigma - K - 1)(\sigma - J - 1)}{(\sigma + \delta - 1)(\sigma - \delta - 1)(\sigma - \delta + 1)(\sigma + \delta - 2)}, \\
(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma, \delta + 2) &= B(\delta) \frac{1}{(\sigma + \delta + 1)(\sigma - \delta - 1)(\sigma + \delta + 2)(\sigma - \delta - 2)}, \\
(\sigma, \delta | \bar{\Omega} | \sigma, \delta - 2) &= B(-\delta) \frac{1}{(\sigma - \delta + 1)(\sigma + \delta - 1)(\sigma - \delta + 2)(\sigma + \delta - 2)}, \quad (8)
\end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned}
A(\delta) &= \sqrt{(K + \delta + 1)(K - \delta)(J + \delta + 1)(J - \delta)}, \\
B(\delta) &= \sqrt{[K^2 - (\delta + 1)^2][(K + 1)^2 - (\delta + 1)^2][(J^2 - (\delta + 1)^2][(J + 1)^2 - (\delta + 1)^2]}. \quad (8a)
\end{aligned}$$

Infolge der Transformation (5) sind diese Ausdrücke in σ rational geworden, was für die folgende Rechnung erforderlich ist (vgl. § 2); dagegen ist $\bar{\Omega}$ nicht mehr hermitisch, da die Transformation (5) nicht unitär ist.

Der Variabilitätsbereich von δ und σ ist nach (1) gegeben durch:

$$-\delta_0 \leq \delta \leq +\delta_0, \quad (1a)$$

$$\sigma \geq \sigma_0, \quad (1b)$$

wobei $\delta_0 = K, \sigma_0 = J + 1$ für $J \geq K, \delta_0 = J, \sigma_0 = K + 1$ für $K \geq J$;

zugleich ist die Bedingung (4a) zu erfüllen. Nach Ausweis der Faktoren $A(\delta)$ und $B(\delta)$ verschwinden alle Matricelemente von $\bar{\Omega}$, welche aus dem Intervall (1a) herausführen. Entsprechend (1b) gilt nach (8):

$$(\sigma_0 | \bar{\Omega} | \sigma_0 - 2) = (\sigma_0 + 1 | \bar{\Omega} | \sigma_0 - 1) = (\sigma_0 | \bar{\Omega} | \sigma_0 - 1) = 0;$$

dagegen sind die Elemente

$$(\sigma_0 - 2 | \bar{\Omega} | \sigma_0), (\sigma_0 - 1 | \bar{\Omega} | \sigma_0 + 1), (\sigma_0 - 1 | \bar{\Omega} | \sigma_0)$$

von null verschieden. $\bar{\Omega}$ ist also nur „halb ausreduziert“. (Dies rührt daher, dass die Koeffizienten $\gamma_{\sigma\delta}$ in der Transformation (5) für $\sigma \leq K$ und $\sigma \leq J$ verschwinden; die ursprüngliche Matrix ist voll reduziert.) Für die folgende Transformation ist es nun zweckmässig, das System (7) auf alle $\sigma \geq 0$, welche (4a) erfüllen, zu erweitern. Dies lässt die gesuchten Eigenwerte $W(r)$ un geändert,

doch werden noch weitere Eigenwerte hinzugefügt (sog. „falsche Eigenwerte“, vgl. die entsprechenden Bemerkungen in II, S. 254). Im erweiterten System dürfen die Matricelemente

$$(\sigma | \bar{\Omega} | \sigma') \quad \text{mit} \quad \sigma < \sigma_0$$

willkürlich abgeändert werden. Da $\bar{\Omega}$ dabei „halb ausreduziert“ bleibt, werden dadurch nur die „falschen Eigenwerte“ geändert. Dies bildet ein einfaches Kriterium für die „richtigen Eigenwerte“.

Nach dieser Erweiterung wird eine Transformation durchgeführt, welche von der Variablen σ auf die kontinuierliche Variable x führt, analog der Transformation, die im Falle $J = 0$ eingeführt wurde (vgl. II, S. 255, Formel (10); $x = \pi + \eta$):

$$\Phi_\delta(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\substack{\sigma > 0 \\ \sigma + \delta = \text{gerade}}} b_{\sigma\delta} \sin \frac{\sigma x}{2}, \quad (9)$$

mit der Umkehrformel

$$b_{\sigma\delta} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{2\pi} \Phi_\delta(x) \sin \frac{\sigma x}{2} dx. \quad (10)$$

Die Gleichung (7) geht dann über in

$$(-W(r) + \frac{\varepsilon \delta^2}{4} - \varepsilon) \Phi_\delta(x) - \varepsilon \Phi_\delta''(x) + V(r) \sum_{\delta'} \int_0^{2\pi} D_{\delta,\delta'}(x, x') \Phi_{\delta'}(x') dx' = 0, \quad (11)$$

wobei

$$D_{\delta,\delta'}(x, x') = \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma\sigma'} (\sigma\delta | \bar{\Omega} | \sigma'\delta') \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{\sigma' x'}{2}. \quad (12)$$

Die Summen über σ und σ' sind dabei über alle positiven ganzen Zahlen zu erstrecken, welche den Bedingungen „ $\sigma + \delta = \text{gerade}$, $\sigma' + \delta' = \text{gerade}$ “ genügen; δ und δ' laufen über alle ganzen Zahlen im Intervall (1a). Die Berechnung von $D_{\delta,\delta'}$ wird in § 2 durchgeführt werden. Das System von Integro-Differentialgleichungen (11) ist mit dem erweiterten System (7) äquivalent, wenn man die Eigenfunktionen von (11) gemäss (9) den folgenden Periodizitätsbedingungen unterwirft:

Für δ gerade: $\Phi_\delta(x) = -\Phi_\delta(-x) = \Phi_\delta(x + 2\pi)$, Periode 2π ,

für δ ungerade: $\Phi_\delta(x) = -\Phi_\delta(-x) = -\Phi_\delta(x + 2\pi)$, Periode 4π . (13)

Zur Lösung von (11) können ähnliche Methoden verwendet werden wie im Falle $J = 0$. Es zeigt sich, dass für $\varepsilon \ll V$ nur der Verlauf der Eigenfunktionen in der Nähe der Stelle $x = \pi$ wesent-

lich ist. Man erhält deshalb eine erste Näherung durch Entwickeln des Kernes $D_{\delta, \delta'}$ nach Potenzen von $\xi = x - \pi$ und $\xi' = x' - \pi$ bis zur ersten Ordnung in ξ und ξ' . Das System lässt sich dann durch mehrfache Differentiation in die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators überführen („Harmonische Näherung“, § 3). Von dieser Näherung ausgehend, können die nächst höheren Potenzen in der Entwicklung von $D_{\delta, \delta'}$ durch eine Störungsrechnung berücksichtigt werden (§ 4). Dieses Verfahren entspricht einer Entwicklung der Eigenwerte nach Potenzen von $\sqrt{\frac{\varepsilon}{V}}$.

§ 2. Die Berechnung des Kernes $D_{\delta, \delta'}(x, x')$.

Nach (12) und (8) ist $D_{\delta, \delta'} = 0$ für $|\delta - \delta'| > 2$; es sind daher nur folgende 5 Typen von „Matrixelementen“ $D_{\delta, \delta'}$ zu berechnen:

$$\begin{aligned} D_{\delta, \delta}(x, x') &= \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} (\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma, \delta) \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{\sigma x'}{2} \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} (\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma + 2, \delta) \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{(\sigma + 2)x'}{2} \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} (\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma - 2, \delta) \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{(\sigma - 2)x'}{2}, \\ D_{\delta, \delta \pm 1}(x, x') &= \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} (\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma + 1, \delta \pm 1) \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{(\sigma + 1)x'}{2} \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} (\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma - 1, \delta \pm 1) \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{(\sigma - 1)x'}{2}, \\ D_{\delta, \delta \pm 2}(x, x') &= \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} (\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma, \delta \pm 2) \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{\sigma x'}{2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Die Summation wird dabei immer über alle positiven σ erstreckt, welche der Bedingung (4a) genügen¹⁾.

Zur Berechnung dieser Summen müssen die Ausdrücke für \bar{Q} , welche aus (8) zu entnehmen sind, in Partialbrüche bezüglich σ zerlegt werden. Wenn zunächst vorausgesetzt wird, dass δ von den

¹⁾ Durch die einheitliche Wahl der Summationsgrenzen, welche für die folgende Rechnung zweckmässig ist, wird in $D_{\delta, \delta}$ für ungerades δ (d. h. $K, J > 0$) der Term

$$-\frac{1}{\pi} (1, \delta | \bar{Q} | -1, \delta) \sin \frac{x}{2} \sin \frac{x'}{2}$$

hinzugefügt. Dieser Zusatz ist nach der Bemerkung auf S. 321 erlaubt, da er einer Änderung von $(1, \delta | \bar{Q} | 1, \delta)$ gleichkommt.

Werten $0, \pm 1, \pm 2$ verschieden ist, so zerfallen die \bar{Q} in Brüche mit linearen Nennern, z. B.:

$$(\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma, \delta) = 1 + \frac{[K(K+1) - \delta(\delta-1)][J(J+1) - \delta(\delta-1)]}{2\delta(\delta-1)} \left(\frac{1}{\sigma + \delta - 1} - \frac{1}{\sigma - \delta + 1} \right) + \frac{[K(K+1) - \delta(\delta+1)][J(J+1) - \delta(\delta+1)]}{2\delta(\delta+1)} \left(\frac{1}{\sigma - \delta - 1} - \frac{1}{\sigma + \delta + 1} \right). \quad (15)$$

Der Term $+1$ steht nur in den 3 Matricelementen $(\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma, \delta)$, $(\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma \pm 2, \delta)$, die im Ausdruck für $D_{\delta, \delta}$ auftreten. Diese Terme ergeben zusammengefasst:

$$\text{wobei} \quad D_{\delta, \delta}^0(x, x') = (1 + 2 \cos x') A_{\delta}(x, x'), \quad (16)$$

$$A_{\delta}(x, x') = \frac{1}{\pi} \sum_{\substack{\sigma > 0 \\ \sigma + \delta \text{ gerade}}} \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{\sigma x'}{2} = \begin{cases} \frac{1}{2} [\bar{\delta}(x - x') - \bar{\delta}(x + x')] & \text{für } \delta \text{ ungerade,} \\ \frac{1}{2} [\delta(x - x') - \delta(x + x')] & \text{für } \delta \text{ gerade.} \end{cases} \quad (17)$$

Hier bedeutet $\delta(z)$ die periodische δ -Funktion (Periode 2π), $\bar{\delta}(z)$ die alternierende δ -Funktion ($\bar{\delta}(z) = -\bar{\delta}(z + 2\pi) = +\bar{\delta}(z + 4\pi)$, Periode 4π). Die Beziehung (17) entspricht der Vollständigkeitsrelation des hier verwendeten Funktionensystems $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \frac{\sigma x}{2}$; es gilt nämlich für jede Funktion $\Phi_{\delta}(x)$, welche den Periodizitätsbedingungen (13) genügt:

$$\int_0^{2\pi} A_{\delta}(x, x') \Phi_{\delta}(x') dx' = \Phi_{\delta}(x). \quad (18)$$

In der Integralgleichung (11) ergibt deshalb $D_{\delta, \delta}^0(x, x')$ den Term

$$V(r) (1 + 2 \cos x) \Phi_{\delta}(x). \quad (19)$$

Der zweite Teil aus (15) liefert in (14) eingesetzt den Ausdruck

$$S = \frac{1}{\pi} \sum_{\substack{\sigma > 0 \\ \sigma + \delta \text{ gerade}}} \left(\frac{1}{\sigma + \delta - 1} - \frac{1}{\sigma - \delta + 1} \right) \sin \frac{\sigma x}{2} \sin \frac{\sigma x'}{2}.$$

Die beiden Terme können in eine einzige Summe, die sich von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt, zusammengefasst werden:

$$S = \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{\sigma = -\infty \\ \sigma + \delta = \text{gerade}}}^{\sigma = +\infty} \frac{1}{\sigma + \delta - 1} \left[\cos \frac{\sigma}{2} (x - x') - \cos \frac{\sigma}{2} (x + x') \right].$$

Mit Hilfe der Substitution

$$\frac{\sigma + \delta - 1}{2} = s - \frac{1}{2}$$

(s durchläuft bei geradem und ungeradem Wert von δ alle ganzen Zahlen) und der Summenformel (vgl. II, S. 257)

$$E(z) = \frac{1}{2\pi} \sum_{s=-\infty}^{s=+\infty} \frac{\sin(s - \frac{1}{2})z}{s - \frac{1}{2}} = \begin{cases} +\frac{1}{z} & \text{für } 0 < z < 2\pi, \\ -\frac{1}{z} & \text{für } -2\pi < z < 0, \end{cases} \quad (20)$$

(Periode 4π)

erhält man in beiden Fällen:

$$S = \frac{1}{z} \left[E(x - x') \sin \frac{\delta - 1}{2} (x - x') - E(x + x') \sin \frac{\delta - 1}{2} (x + x') \right]. \quad (21)$$

In entsprechender Weise können alle anderen Summen, in welchen *ungerade* Nenner ($\sigma \pm \delta \pm 1$) auftreten, berechnet werden. Dabei ist wesentlich, dass immer zwei einzelne Summen mit Nennern der Form $(\sigma + a)$ und $(\sigma - a)$ mit derselben Funktion von K , J und δ multipliziert erscheinen (vgl. Formel (8)); sie können deshalb in eine einzige Summe vereinigt und mit Hilfe der Formel (20) aufsummiert werden.

Andererseits lassen sich auch die Summen mit *geraden* Nennern ($\sigma \pm \delta \pm 2$)¹⁾ in derselben Art auf den bekannten Ausdruck

$$G(z) = \frac{1}{\pi} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\sin sz}{s} = \frac{1}{2} - \frac{z}{2\pi} \quad \text{für } 0 < z < 2\pi \quad (22)$$

(Periode 2π)

zurückführen.

Auf diese Weise können die „Matrizelemente“ (14) unter der Voraussetzung $\delta \neq 0, \pm 1, \pm 2$ berechnet werden. Für die diagonalen Elemente wird unter Berücksichtigung von (16):

$$\text{wobei} \quad D_{\delta, \delta}(x, x') = D_{\delta, \delta}^0 + D_{\delta, \delta}^1,$$

$$\begin{aligned} D_{\delta, \delta}^1 = & \frac{(K(K+1) - \delta(\delta-1))(J(J+1) - \delta'\delta-1)}{4\delta(\delta-1)} \\ & \cdot \left[E(x-x') \sin \left(\frac{\delta-1}{2} (x-x') \right) - E(x+x') \sin \left(\frac{\delta-1}{2} (x+x') \right) \right] \\ & + \frac{(K(K+1) - \delta(\delta+1))(J(J+1) - \delta(\delta+1))}{4\delta(\delta+1)} \\ & \cdot \left[-E(x-x') \sin \left(\frac{\delta+1}{2} (x-x') \right) + E(x+x') \sin \left(\frac{\delta+1}{2} (x+x') \right) \right] \end{aligned}$$

¹⁾ In diesen Summen tritt immer ein Term mit dem Nenner Null auf, der weggelassen wird; dies ist erlaubt, da er dem erweiterten System angehört (vgl. S. 320).

$$\begin{aligned}
 & + \frac{(K+\delta)(K+\delta+1)(J+\delta)(J+\delta+1)}{4\delta(2\delta+1)} \\
 & \cdot \left[E(x-x') \sin\left(x - \frac{\delta+1}{2}(x-x')\right) - E(x+x') \sin\left(x - \frac{\delta+1}{2}(x+x')\right) \right] \\
 & + \frac{(K-\delta)(K-\delta+1)(J-\delta)(J-\delta+1)}{4\delta(2\delta-1)} \\
 & \cdot \left[E(x-x') \sin\left(x + \frac{\delta-1}{2}(x-x')\right) - E(x+x') \sin\left(x + \frac{\delta-1}{2}(x+x')\right) \right] \\
 & + \frac{(K+\delta)(K+\delta-1)(J+\delta)(J+\delta-1)}{4\delta(2\delta-1)} \\
 & \cdot \left[-G(x-x') \sin\left(x - \frac{\delta}{2}(x-x')\right) + G(x+x') \sin\left(x - \frac{\delta}{2}(x+x')\right) \right] \\
 & + \frac{(K-\delta)(K-\delta-1)(J-\delta)(J-\delta-1)}{4\delta(2\delta+1)} \\
 & \cdot \left[-G(x-x') \sin\left(x + \frac{\delta}{2}(x-x')\right) + G(x+x') \sin\left(x + \frac{\delta}{2}(x+x')\right) \right]. \quad (23)
 \end{aligned}$$

(Es gilt wegen der Symmetrie in den beiden Nukleonen $D_{\delta, \delta}^1 = D_{-\delta, -\delta}^1$).

Beiden ausserdiagonalen $D_{\delta, \delta'}$ gibt es keine Terme der Form (16):

$$D_{\delta, \delta'}^0 = 0, \quad D_{\delta, \delta'} = D_{\delta, \delta'}^1 \quad \text{für } \delta \neq \delta'.$$

Die Ausdrücke für $D_{\delta, \delta+1}^1$ und $D_{\delta, \delta-1}^1$ können in einer Formel geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 D_{\delta, \delta+1}^1 &= D_{-\delta, -\delta-1}^1 = \\
 A(\delta) & \left\{ \frac{(K+\delta)(J+\delta)}{4\delta(2\delta+1)} \left[E(x-x') \sin\left(\frac{\delta-1}{2}(x-x') - \frac{x'}{2}\right) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - E(x+x') \sin\left(\frac{\delta-1}{2}(x+x') + \frac{x'}{2}\right) \right] \right. \\
 & + \frac{(K+\delta+2)(J+\delta+2)}{4(\delta+1)(2\delta+3)} \left[-E(x-x') \sin\left(\frac{\delta+1}{2}(x-x') - \frac{x'}{2}\right) \right. \\
 & \quad \left. + E(x+x') \sin\left(\frac{\delta+1}{2}(x+x') + \frac{x'}{2}\right) \right] \\
 & + \frac{(K-\delta)(J-\delta)}{4\delta(\delta+1)} \left[E(x-x') \sin\left(\frac{\delta+1}{2}(x-x') + \frac{x'}{2}\right) \right. \\
 & \quad \left. - E(x+x') \sin\left(\frac{\delta+1}{2}(x+x') - \frac{x'}{2}\right) \right] \\
 & + \frac{(K-\delta-1)(J-\delta-1)}{(2\delta+1)(2\delta+3)} \left[-G(x-x') \sin\left(\frac{x}{2} + \frac{\delta+1}{2}(x-x')\right) \right. \\
 & \quad \left. + G(x+x') \sin\left(\frac{x}{2} + \frac{\delta+1}{2}(x+x')\right) \right] \left. \right\}, \quad (24)
 \end{aligned}$$

ebenso die Ausdrücke für $D_{\delta, \delta+2}^1$ und $D_{\delta, \delta-2}^1$:

$$D_{\delta, \delta+2}^1 = D_{-\delta, -\delta-2}^1 =$$

$$B(\delta) \frac{1}{4(2\delta+3)} \left\{ \frac{1}{\delta+1} \left[E(x-x') \sin \frac{\delta+1}{2} (x-x') \right. \right.$$

$$\left. \left. - E(x+x') \sin \frac{\delta+1}{2} (x+x') \right] \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\delta+2} \left[-G(x-x') \sin \frac{\delta+2}{2} (x-x') + G(x+x') \sin \frac{\delta+2}{2} (x+x') \right] \right\}. \quad (25)$$

Für die speziellen Werte $\delta = 0, \pm 1, \pm 2$ sind diese Formeln für $D_{\delta, \delta}^1$ zum Teil ungültig. In den Partialbruchzerlegungen vom Typus (15) treten jetzt auch in σ quadratische Nenner auf. Zur Berechnung der Summen müssen deshalb noch die folgenden Beziehungen verwendet werden¹⁾:

$$F(z) = \frac{1}{\pi} \sum_{s=-\infty}^{+\infty} \frac{\cos(s - \frac{1}{2})z}{(s - \frac{1}{2})^2} = \pi - |z|, \text{ für } -2\pi \leq z \leq +2\pi, \quad (20a)$$

(Periode 4π)

$$H(z) = \frac{1}{\pi} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\cos sz}{s^2} = \frac{(z-\pi)^2}{4\pi} - \frac{\pi}{12}, \text{ für } 0 \leq z \leq 2\pi. \quad (22a)$$

(Periode 2π)

Es zeigt sich, dass in (23), (24) und (25) nur diejenigen Ausdrücke ersetzt werden müssen, in welchen verschwindende Nenner auftreten.

Für $\delta = 0$ erhält man an Stelle von (23):

$$D_{0,0}^1 = \frac{K(K+1) + J(J+1) + K(K+1)J(J+1)}{2}$$

$$\cdot \left[E(x-x') \sin \frac{x-x'}{2} - E(x+x') \sin \frac{x+x'}{2} \right]$$

$$+ \frac{K(K+1)J(J+1)}{8} [F(x-x') - F(x+x')] \left[\cos \frac{x-x'}{2} + \cos \frac{x+x'}{2} \right]$$

$$+ \frac{K(K-1)J(J-1)}{4} [H(x-x') - H(x+x')] \cos x$$

$$+ \frac{(K+J)(K+J+1) - 2K^2J^2}{2} \left[E(x-x') \sin \frac{x+x'}{2} - E(x+x') \sin \frac{x-x'}{2} \right]$$

$$+ \frac{(K+J)(K+J-1) - 2K^2J^2}{2} [-G(x-x') + G(x+x')] \sin x. \quad (23a)$$

¹⁾ Die Formeln (20) und (20a) entsprechen den bekannten Fourier-Reihen für die Euler'schen Polynome der Ordnungen 0 und 1, während (22) und (22a) die Reihen für die Bernoulli'schen Polynome der Ordnungen 1 und 2 darstellen. (Vgl. z. B. bei N. E. NÖRLUND, Differenzenrechnung, Verlag Springer 1924, die Formeln (9), S. 9; (27), S. 24; (77) und (77*), S. 65; (78) und (78*), S. 66.)

Für $\delta = 1$ und $\delta = -1$ müssen in (23) nur die beiden ersten Terme neu geschrieben werden:

$$\begin{aligned} D_{1,1}^1 = D_{-1,-1}^1 &= \frac{K(K+1)J(J+1)}{16} [-F(x-x') + F(x+x')] \\ &+ \frac{[K(K+1)-2][J(J+1)-2]}{8} \\ &\cdot [-E(x-x') \sin(x-x') + E(x+x') \sin(x+x')] \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (23b)$$

Die weiteren 4 Terme stimmen mit den 4 letzten in (23) überein.

In (24) hat man für $\delta = 0$ den ersten und dritten Term zu ersetzen:

$$\begin{aligned} D_{0,1}^1 = D_{0,-1}^1 &= A(0) \left\{ \frac{2(K+J)-KJ}{4} [E(x+x') - E(x-x')] \sin \frac{x}{2} \right. \\ &\left. + \frac{KJ}{8} [F(x+x') - F(x-x')] \cos \frac{x}{2} + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (24a)$$

für $\delta = -1$ den zweiten und dritten Term:

$$\begin{aligned} D_{-1,0}^1 &= D_{1,0}^1 = \\ A(-1) \left\{ -\frac{3KJ+K+J-1}{4} [E(x-x') + E(x+x')] \sin \frac{x'}{2} \right. \\ &\left. + \frac{(K+1)(J+1)}{8} [F(x-x') + F(x+x')] \cos \frac{x'}{2} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (24b)$$

Formel (25) ist ungültig für $\delta = -1$ und $\delta = -2$:

$$\begin{aligned} D_{-1,+1}^1 = D_{+1,-1}^1 &= \frac{B(-1)}{4} \left\{ \frac{1}{4} [F(x+x') - F(x-x')] \right. \\ &\left. + G(x+x') \sin \frac{x+x'}{2} - G(x-x') \sin \frac{x-x'}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (25a)$$

$$\begin{aligned} D_{-2,0}^1 = D_{+2,0}^1 &= -\frac{B(-2)}{4} \left\{ E(x-x') \sin \frac{x-x'}{2} - E(x+x') \sin \frac{x+x'}{2} \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} [H(x-x') - H(x+x')] \right\}. \end{aligned} \quad (25b)$$

Für alle übrigen Werte von δ bleiben die alten Formeln (23), (24) und (25) gültig.

§ 3. Die harmonische Näherung.

Mit dem in § 2 berechneten Kern $D_{\delta,\delta'}(x, x')$ lautet jetzt das System (11) unter Berücksichtigung von (19):

$$\begin{aligned} \Phi_{\delta}''(x) + \left\{ \frac{W(r)}{\varepsilon} - \frac{V(r)}{\varepsilon} (1 + 2 \cos x) - \frac{\delta^2}{4} + 1 \right\} \Phi_{\delta}(x) \\ - \frac{V(r)}{\varepsilon} \sum_{\delta'} \int_0^{2\pi} D_{\delta,\delta'}^1(x, x') \Phi_{\delta'}(x') dx' = 0. \end{aligned} \quad (26)$$

In dieser Schrödingergleichung tritt, wie in I und II, die „Potentialfunktion“ $-\frac{V}{\varepsilon} (1 + 2 \cos x)$ auf, welche (wegen $\varepsilon \ll V$) ein tiefes Minimum („Potentialmulde“) bei $x - \pi$ besitzt. Man kann daher zur Lösung ähnlich vorgehen wie bei der Mathieuschen Gleichung: $\cos x$ und $D_{\delta, \delta'}^1(x, x')$ werden nach Potenzen von $\xi = x - \pi$ resp. $\xi' = x' - \pi$ entwickelt. Hier werden zunächst nur die niedrigsten Potenzen beibehalten; es zeigt sich dann, dass die nächst höheren Potenzen nur eine kleine Störung der Eigenwerte bewirken.

Um die Entwicklung von $D_{\delta, \delta'}^1(x, x')$ einfach schreiben zu können, werden die beiden unstetigen Funktionen C^+ und C^- eingeführt:

$$C^\pm(\xi, \xi') = E(\xi - \xi') \pm E(\xi + \xi') \\ = \frac{1}{2} \left(\frac{\xi - \xi'}{|\xi - \xi'|} \pm \frac{\xi + \xi'}{|\xi + \xi'|} \right), \quad \text{für } |\xi'|, |\xi| < \pi. \quad (27)$$

Ferner seien Doppelvorzeichen verwendet, da die Entwicklungen der Ausdrücke der Form

$$\sin \frac{\delta-1}{2} (x + x')$$

je nach der Parität von δ verschieden lauten: das obere Vorzeichen soll für ungerades δ , das untere für gerades δ gelten.

Bei der Entwicklung des „Diagonalteils“

$$D_{\delta, \delta}^1(\pi + \xi, \pi + \xi'), \quad \delta \neq 0, 1, -1,$$

bis zur 1. Ordnung in ξ und ξ' erhält man mit dieser Bezeichnung für die sechs Ausdrücke in eckigen Klammern aus (23) der Reihe nach:

$$\begin{aligned} & \frac{\delta-1}{2} (\xi C^\pm - \xi' C^\mp), \quad -\frac{\delta+1}{2} (\xi C^\pm - \xi' C^\mp), \\ & \frac{1}{2} ((\delta-1) \xi C^\pm - (\delta+1) \xi' C^\mp), \quad \frac{1}{2} (-(\delta+1) \xi C^\pm + (\delta-1) \xi' C^\mp), \\ & \frac{1}{2} (-(\delta-2) \xi C^\pm + \delta \xi' C^\mp), \quad \frac{1}{2} ((\delta+2) \xi C^\pm - \delta \xi' C^\mp). \end{aligned}$$

Die sechs Terme in (23) können nun zusammengezogen werden; eine längere Rechnung ergibt den einfachen Ausdruck:

$$D_{\delta, \delta}^1(\pi + \xi, \pi + \xi') \cong \frac{(K+J-1)(K+J)}{2} \xi C^\pm - \frac{(K+J+1)(K+J)}{2} \xi' C^\mp. \quad (28)$$

Diese Formel gilt zunächst nur für $\delta \neq 0, 1, -1$; die entsprechende Entwicklung des Ausdrucks (23a) für $D_{0,0}^1$ ergibt aber

$$D_{0,0}^1(\pi + \xi, \pi + \xi') \cong \frac{(K+J-1)(K+J)}{2} \xi C^- - \frac{(K+J+1)(K+J)}{2} \xi' C^+ \quad (28a)$$

in Übereinstimmung mit Formel (28). Weiter erhält man aus (23b)

$$D_{1,1}^1(\pi + \xi, \pi + \xi') = D_{-1,-1}^1 \underline{\varnothing} \frac{(K+J-1)(K+J)}{2} \xi C^+ \\ - \frac{(K+J+1)(K+J)}{2} \xi' C^- - \frac{\pi K(K+1)J(J+1)}{8}. \quad (28b)$$

Es wird aber im Folgenden gezeigt werden, dass alle *stetigen* Terme in $D_{\delta,\delta'}^1$ (mit δ oder $\delta' \neq 0$), in dieser Näherung also die konstanten und linearen Terme, keinen Einfluss auf die Eigenwerte haben, so dass auch der Ausdruck (28b) durch (28) ersetzt werden kann.

In der Formel (24) für die „ausserdiagonalen Elemente“ $D_{\delta,\delta+1}^1$ und $D_{-\delta,-\delta-1}^1$, $\delta \neq 0, -1$, erhält man nach der Entwicklung für die vier Klammerausdrücke:

$$-C^\mp, +C^\mp, +C^\mp \text{ und } \begin{cases} -C^- - \frac{\xi'}{\pi} \text{ für } \delta \text{ ungerade,} \\ -C^+ + \frac{\xi}{\pi} \text{ für } \delta \text{ gerade.} \end{cases}$$

Bei der Addition der 4 Terme in (24) heben sich aber die C^\mp -Terme gerade fort, und es bleibt nur ein stetiger (in ξ bzw. ξ' linearer) Ausdruck übrig. Dasselbe gilt in den beiden Ausnahmefällen $\delta = 0$ und $\delta = -1$ nach (24a, b); man erhält:

$$D_{\delta,\delta+1}^1(\pi + \xi, \pi + \xi') = D_{-\delta,-\delta-1}^1 \\ \underline{\varnothing} A(\delta) \frac{(K-\delta-1)(J-\delta-1)}{\pi(2\delta+1)(2\delta+3)} \begin{cases} \cdot (-\xi') \text{ für } \delta \text{ ungerade,} \\ \cdot (+\xi) \text{ für } \delta \text{ gerade,} \end{cases} \quad (29)$$

wobei für $\delta = 0$ noch der Term

$$A(0) \frac{\pi K J}{8} \xi, \quad (29a)$$

für $\delta = -1$ der Term

$$-A(-1) \frac{\pi(K+1)(J+1)}{8} \xi' \quad (29b)$$

zu addieren ist.

Schliesslich erhält man für die Entwicklung der beiden Klammerausdrücke in (25) für $D_{\delta,\delta+2}$ und $D_{-\delta,-\delta-2}$, $\delta \neq -1, -2$, die Werte

$$\frac{\delta+1}{2} (\xi C^\pm - \xi' C^\mp), \quad \frac{\delta+2}{2} (-\xi C^\pm \pm \xi' C^\mp)$$

und nach Addition:

$$D_{\delta,\delta+2}^1(\pi + \xi, \pi + \xi') = D_{-\delta,-\delta-2}^1 \underline{\varnothing} 0. \quad (30)$$

Für den Ausnahmewert $\delta = -1$ gilt nach (25a)

$$D_{-1,+1}^1 = D_{+1,-1}^1 \subseteq -\frac{\pi K(K+1)J(J+1)}{8} \quad (30a)$$

und für $\delta = -2$ nach (25b)

$$D_{-2,0}^1 = D_{2,0}^1 \subseteq 0. \quad (30b)$$

Sieht man von den konstanten und linearen Termen ab, so folgt:

$$D_{\delta,\delta'}^1(\pi + \xi, \pi + \xi') \subseteq 0, \text{ für } \delta \neq \delta',$$

während für $\delta = \delta'$ der Ausdruck (28) gilt. Führt man diese Werte in (26) ein, so zerfällt dieses Gleichungssystem in $(2K+1)$, resp. $(2J+1)$ einzelne Gleichungen. Zur Abkürzung wird gesetzt:

$$\alpha = \frac{W(r) + V(r)}{\varepsilon}, \quad \beta = \sqrt{\frac{V(r)}{\varepsilon}} \quad (\text{d. h. } \beta \gg 1), \quad (31)$$

$$\Phi(\pi + \xi) = \varphi(\xi), \quad \Gamma_\delta^0 = -\int_0^\pi \varphi_\delta(\xi) d\xi, \quad \Gamma_\delta^1 = -\int_0^\pi \xi \varphi_\delta(\xi) d\xi.$$

Der Term $\left(\frac{\delta^2}{4} - 1\right)\Phi_\delta$ in (26) wird einstweilen vernachlässigt, da er sich von derselben Größenordnung erweist, wie die erst im nächsten Abschnitt zu behandelnden Störungsglieder. Unter Berücksichtigung der Definition (27) und der Periodizitätseigenschaften (13) wird dann:

Für δ gerade ($\varphi_\delta(\xi) = -\varphi_\delta(-\xi)$):

$$\begin{aligned} \varphi_\delta''(\xi) + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \varphi_\delta - \beta^2 (K+J-1)(K+J) \xi \left\{ \int_0^\xi \varphi_\delta(\xi') d\xi' + \Gamma_\delta^0 \right\} \\ + \beta^2 (K+J+1)(K+J) \int_0^\xi \xi' \varphi_\delta(\xi') d\xi' = 0, \end{aligned} \quad (32a)$$

für δ ungerade ($\varphi_\delta(\xi) = +\varphi_\delta(-\xi)$):

$$\begin{aligned} \varphi_\delta''(\xi) + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \varphi_\delta - \beta^2 (K+J-1)(K+J) \xi \int_0^\xi \varphi_\delta(\xi') d\xi' \\ + \beta^2 (K+J+1)(K+J) \left\{ \int_0^\xi \xi' \varphi_\delta(\xi') d\xi' + \Gamma_\delta^1 \right\} = 0, \end{aligned} \quad (32b)$$

Differenziert man diese Gleichungen $(K+J)$ -mal, so erhält man

in beiden Fällen ($\varphi^{(N)}$ bedeutet die N -fache Ableitung von φ ; $\varphi^{(0)} = \varphi$):

$$\varphi_{\delta}^{(K+J+2)} + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \varphi_{\delta}^{(K+J)} = 0. \quad (33)$$

Daraus folgt, dass die Funktion

$$\psi_{\delta}(\xi) = \varphi_{\delta}^{(K+J)} \quad (34)$$

mit den Paritätseigenschaften

$$\begin{aligned} \psi_{\delta}(\xi) &= \psi_{\delta}(-\xi) \quad \text{für } K+J+\delta = \text{ungerade,} \\ \psi_{\delta}(\xi) &= -\psi_{\delta}(-\xi) \quad \text{für } K+J+\delta = \text{gerade} \end{aligned} \quad (35)$$

der Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators

$$\psi_{\delta}'' + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \psi_{\delta} = 0 \quad (36)$$

genügt. Die Eigenwerte lauten also:

$$\alpha_n^{\delta} = \beta(2n+1), \quad (n \text{ ganzzahlig} \geq 0). \quad (37)$$

Da die dazugehörigen Eigenfunktionen die Beziehung (35) erfüllen müssen, gilt für die Quantenzahlen n und δ die Bedingung

$$K+J+\delta+n = \text{ungerade Zahl}, \quad (38)$$

wobei

$$-J \leq \delta \leq +J, \text{ resp. } -K \leq \delta \leq +K.$$

(37) und (38) stellen die Verallgemeinerung der nur für $J=0$ gültigen Formeln (29) und (31) aus II, S. 260 dar. Die vielfache Entartung dieser Eigenwerte wird erst in der zweiten Näherung zum Teil aufgehoben.

Es ist noch zu bemerken, dass die weggelassenen konstanten und linearen Terme in $D_{\delta, \delta'}^1$ (vgl. (28b), (29), (29a, b) und (30a)) in den Gleichungen (32a, b) Zusätze ergeben, welche bei der Differentiation im Falle $K+J \geq 2$ herausfallen; für $K+J < 2$ (d. h. wegen (1a) $\delta=0$) treten solche Terme nicht auf. Zusätze ähnlicher Form erhält man, wenn gemäss der Bemerkung S. 321 die Matrixelemente

$$(\sigma, \delta | \bar{Q} | \sigma', \delta'), \quad \sigma < \sigma_0$$

willkürlich abgeändert werden; in (26) ergibt dies den stetigen Term

$$- \frac{V(r)}{\varepsilon} \sum_{\delta'} \sum_{\sigma < \sigma_0} \sin \frac{\sigma x}{2} \int_0^{2\pi} f_{\sigma, \delta, \delta'}(x') \Phi_{\delta'}(x') dx',$$

wobei σ noch durch (4a) und (1a) eingeschränkt ist und $f_{\sigma, \delta, \delta'}(x)$ willkürlich wählbare Funktionen sind. Nach der Entwicklung erhält man für $K+J \geq 2$ in (32a, b) die Zusätze:

$$\beta^2 \xi c_0 \text{ für } \delta \text{ gerade, } \beta^2 c_1 \text{ für } \delta \text{ ungerade.}$$

(c_0 und c_1 sind dabei willkürliche Konstanten.) Das heisst aber, dass die Konstanten Γ_δ^0 und Γ_δ^1 in (32a, b) beliebig abgeändert werden können. Da die Eigenwerte (37) α_n^δ von den „ Γ -Termen“ unabhängig sind, hat auch die hier betrachtete Abänderung von Ω keinen Einfluss auf α_n^δ ; d. h. nach S. 321: Die Eigenwerte (37) sind „richtige Eigenwerte“.

In II, S. 265 wurde für den Fall $J = 0$ gezeigt, dass aus den exponentiell abklingenden Oszillatoreigenfunktionen der Gleichung (36) durch Integration und geeignete Fortsetzung in das ganze Intervall $-\pi < \xi < +\pi$ Lösungen der ursprünglichen Gleichung (26) konstruiert werden können; auf diese Frage soll hier nicht eingegangen werden. Die vorgenommene Entwicklung nach ξ und ξ' und die darauf beruhende Oszillatornäherung ist natürlich nur brauchbar, wenn das Intervall, in welchem die Oszillatoreigenfunktionen ψ_δ merklich von Null verschieden sind, klein gegen 1 ist. Dies bedingt:

$$n \ll \beta = \sqrt{\frac{V(r)}{\varepsilon}}. \quad (39)$$

§ 4. Die Störungsrechnung.

Berücksichtigt man in der Entwicklung von $D_{\delta, \delta}^1$ die nächsthöheren Potenzen von ξ und ξ' , so erhält man aus (23), (24) und (25) unter Verwendung der in § 3 eingeführten Bezeichnungsweise¹⁾:

$$\begin{aligned} D_{\delta, \delta}^1(\pi + \xi, \pi + \xi') &\cong \frac{(K+J)(K+J-1)}{2} \xi C^\pm - \frac{(K+J)(K+J+1)}{2} \xi' C^\mp \\ &+ \frac{\xi^3 C^\pm}{96} \left\{ \delta^4 + \delta^2 [-5(K^2 + J^2) - 8KJ + 15(K+J) - 11] \right. \\ &\quad \left. + K^2 J^2 + 11(K^2 J + K J^2) - 8(K^2 + J^2) - 27KJ + 8(K+J) \right\} \\ &+ \frac{\xi^2 \xi' C^\mp}{32} \left\{ -\delta^4 + \delta^2 [5(K^2 + J^2) + 8KJ - 7(K+J) - 1] \right. \\ &\quad \left. - K^2 J^2 - 7(K^2 J + K J^2) + 2(K^2 + J^2) + 3KJ + 2(K+J) \right\} \\ &+ \frac{\xi \xi'^2 C^\pm}{32} \left\{ \delta^4 + \delta^2 [-5(K^2 + J^2) - 8KJ - (K+J) + 5] \right. \\ &\quad \left. + K^2 J^2 + 3(K^2 J + K J^2) + 5KJ \right\} \end{aligned}$$

¹⁾ Das obere Vorzeichen gilt stets für ungerades, das untere für gerades δ . Der erste Ausdruck in eckiger Klammer aus (23) ergibt z. B.:

$$\begin{aligned} E(\xi - \xi') \sin \frac{\delta-1}{2} (\xi - \xi') \pm E(\xi + \xi') \sin \frac{\delta-1}{2} (\xi + \xi') &\cong \frac{\delta-1}{2} (\xi C^\pm - \xi' C^\mp) \\ &+ \frac{(\delta-1)^3}{48} (-\xi^3 C^\pm + 3\xi^2 \xi' C^\mp - 3\xi \xi'^2 C^\pm + \xi'^3 C^\mp). \end{aligned}$$

$$+ \frac{\xi'^3 C^\mp}{96} \{ -\delta^4 + \delta^2 [5(K^2 + J^2) + 8KJ + 9(K + J) - 1] \\ - K^2 J^2 + (K^2 J + K J^2) + 2(K^2 + J^2) + 3KJ + 2(K + J) \}, \quad (40)$$

$$D_{\delta, \delta+1}^1 (\pi + \xi, \pi + \xi') = D_{-\delta, -\delta-1}^1 \cong -\frac{A(\delta)}{8} \{ (K + J - 1) \xi^2 C^\mp \\ - 2(K + J) \xi \xi' C^\pm + (K + J + 1) \xi'^2 C^\mp \}, \quad (41)$$

$$D_{\delta, \delta-2}^1 (\pi + \xi, \pi + \xi') = D_{-\delta, -\delta-2}^1 \cong \frac{B(\delta)}{192} \{ \xi^3 C^\pm - 3\xi^2 \xi' C^\mp \\ + 3\xi \xi'^2 C^\pm - \xi'^3 C^\mp \}. \quad (42)$$

Dabei sind die stetigen Terme der Form

$$\text{const} \cdot \xi^i \xi'^k, \quad i + k \leq 3, \quad (43)$$

weggelassen worden; dann gelten diese Entwicklungen nach (23a, b), (24a, b) und (25a, b) auch in den Ausnahmefällen $\delta = 0, \pm 1, \pm 2$. Es wird später am Beispiel der „ Γ -Terme“ gezeigt werden, dass die stetigen Terme auch in dieser Näherung keinen Einfluss auf die Eigenwerte haben.

Der entwickelte Kern ist nun in (26) einzusetzen; unter Verwendung der Abkürzungen (31) und nach entsprechender Entwicklung des $\cos x$ wird:

$$\varphi_\delta''(\xi) + \left(\alpha - \frac{\delta^2}{4} + 1 - \beta^2 \xi^2 + \beta^2 \frac{\xi^4}{12} \right) \varphi_\delta(\xi) \\ - \beta^2 \sum_{\delta'} \int_{-\pi}^{+\pi} D_{\delta, \delta'}^1 (\pi + \xi, \pi + \xi') \varphi_{\delta'}(\xi') d\xi' = 0. \quad (44)$$

Dann hat man wieder zum $(K + J)$ -fach differenzierten System überzugehen; man erhält dadurch die Oszillatorgleichung (33) mit zusätzlichen Störungstermen. Dabei sollen die „ Γ -Terme“ zunächst weggelassen werden (vgl. S. 337); für $K + J \geq 4$ fallen diese Terme, gleichwie die stetigen Zusätze (43), bei der Differentiation ohnedies immer heraus. Die Gleichungen haben dann für gerades und ungerades δ dieselbe Form. Nach längerer Rechnung erhält man¹⁾:

1) Zur Durchführung der Differentiation ist es zweckmässig, den Ausdruck (40) in einzelne Terme wie z. B.

$$\frac{1}{96} (\xi^3 C^\pm - 3\xi^2 \xi' C^\mp + 3\xi \xi'^2 C^\pm - \xi'^3 C^\mp) \\ \cdot [\delta^4 - \delta^2(K^2 + J^2 + K + J - 1) + K^2 J^2 + K^2 J + K J^2 + K J]$$

zu zerlegen.

$$\begin{aligned}
\varphi_{\delta}^{(K+J+2)} + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \varphi_{\delta}^{(K+J)} &= \left(\frac{\delta^2}{4} - 1 \right) \varphi_{\delta}^{(K+J)} - \beta^2 \frac{\xi^4}{12} \varphi_{\delta}^{(K+J)} \\
&+ \beta^2 \left\{ \frac{K(K+1) + J(J+1) - 2\delta^2}{4} \xi [\xi \varphi_{\delta}^{(K+J-2)} - \varphi_{\delta}^{(K+J-3)}] \right. \\
&+ \frac{(K+J)(K^2+J^2-KJ-1)}{12} [2\xi \varphi_{\delta}^{(K+J-3)} - 3\varphi_{\delta}^{(K+J-4)}] \\
&+ \frac{(K+\delta+1)(K-\delta)(J+\delta+1)(J-\delta + (K-\delta+1)(K+\delta)(J-\delta+1)(J+\delta))}{16} \varphi_{\delta}^{(K+J-4)} \\
&+ \frac{A(\delta)}{2} [\xi \varphi_{\delta+1}^{(K+J-2)} - \varphi_{\delta+1}^{(K+J-3)}] + \frac{A(-\delta)}{2} [\xi \varphi_{\delta-1}^{(K+J-2)} - \varphi_{\delta-1}^{(K+J-3)}] \\
&\left. + \frac{B(\delta)}{16} \varphi_{\delta+2}^{(K+J-4)} + \frac{B(-\delta)}{16} \varphi_{\delta-2}^{(K+J-4)} \right\}. \quad (45)
\end{aligned}$$

Die Störungsterme sind hier auf der rechten Seite zusammengefasst. Da ihr Einfluss auf die Eigenwerte α nur in einer ersten Näherung zu berücksichtigen ist, kann man φ_{δ} in diesen Termen durch Lösungen des ungestörten Systems ersetzen. Zu diesem Zweck lasse man in (44) alle Terme höherer Ordnung fort (man erhält dann ein System der Form (32)) und differenziere nur $(K+J-1)$ - resp. $(K+J-2)$ -fach anstatt $(K+J)$ -fach; dies ergibt bis auf Terme höherer Ordnung für $K+J \geq 4$ die Beziehungen:

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} + \alpha - \beta^2 \xi^2 \right) \varphi_{\delta}^{(K+J-1)} + 2\beta^2 [\xi \varphi_{\delta}^{(K+J-2)} - \varphi_{\delta}^{(K+J-3)}] + \dots = 0, \quad (46)$$

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} + \alpha - \beta^2 \xi^2 \right) \varphi_{\delta}^{(K+J-2)} + 2\beta^2 [2\xi \varphi_{\delta}^{(K+J-3)} - 3\varphi_{\delta}^{(K+J-4)}] + \dots = 0, \quad (47)$$

durch welche die Störungsterme in eckigen Klammern aus (45) eliminiert werden können. Im Falle der Terme, welche $\varphi_{\delta+1}$ und $\varphi_{\delta-1}$ enthalten, muss aber die Näherung noch einen Schritt weitergeführt werden; denn diese Terme geben zwar, wie aus dem Folgenden hervorgeht, in der ersten Näherung keine Eigenwertstörung, dagegen zeigt sich, dass sie in zweiter Näherung eine Störung liefern, die von derselben Grössenordnung ist, wie diejenige der übrigen Störungsterme in erster Näherung. Man behält deshalb in (44) noch die Störungsoperatoren niedrigster Ordnung $D_{\delta, \delta+1}^1$ und $D_{\delta, \delta-1}^1$ (vgl. (41)) bei und geht wieder zum $(K+J-1)$ -fach differenzierten System über. Damit erhält man wieder die Beziehung

(46), wobei die Störungsterme niedrigster Ordnung hinzugefügt sind:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{a\xi^2} + \alpha - \beta^2 \xi^2 \right) \varphi_\delta^{(K+J-1)} + 2\beta^2 \left[\xi \varphi_\delta^{(K+J-2)} - \varphi_\delta^{(K+J-3)} \right] \\ &= \frac{\beta^2}{2} \left\{ A(\delta) \left[\xi \varphi_{\delta+1}^{(K+J-3)} - 2\varphi_{\delta+1}^{(K+J-4)} \right] \right. \\ & \quad \left. + A(-\delta) \left[\xi \varphi_{\delta-1}^{(K+J-3)} - 2\varphi_{\delta-1}^{(K+J-4)} \right] \right\} + \dots \end{aligned} \quad (48)$$

Nun schreibt man in dieser Beziehung $\delta \pm 1$ an Stelle von δ und ersetzt damit die Terme $[\xi \varphi_{\delta \pm 1}^{(K+J-2)} - \varphi_{\delta \pm 1}^{(K+J-3)}]$ in (45); dies ergibt:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{a\xi^2} + \alpha - \beta^2 \xi^2 \right) \left(\varphi_\delta^{(K+J)} + \frac{A(\delta)}{4} \varphi_{\delta+1}^{(K+J-1)} + \frac{A(-\delta)}{4} \varphi_{\delta-1}^{(K+J-1)} \right) \\ &= \beta^2 \left\{ \frac{A(\delta)A(\delta+1)}{8} \left[\xi \varphi_{\delta+2}^{(K+J-3)} - 2\varphi_{\delta+2}^{(K+J-4)} \right] \right. \\ & \quad + \frac{A(\delta)A(-\delta-1) + A(-\delta)A(\delta-1)}{8} \left[\xi \varphi_\delta^{(K+J-3)} - 2\varphi_\delta^{(K+J-4)} \right] \\ & \quad \left. + \frac{A(-\delta)A(-\delta+1)}{8} \left[\xi \varphi_{\delta-2}^{(K+J-3)} - 2\varphi_{\delta-2}^{(K+J-4)} \right] \right\} + \dots, \end{aligned} \quad (49)$$

wobei die übrigen Störungsterme aus (45) mit φ_δ , $\varphi_{\delta \pm 2}$ nicht mehr neu angegeben wurden. In den neuen Störungstermen auf der rechten Seite von (49) kann nun die ungestörte Eigenfunktion eingesetzt werden; verwendet man hierfür die Beziehung (47), so erhält man aus (49):

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{a\xi^2} + \alpha - \beta^2 \xi^2 \right) \chi_\delta^{(K+J)} = -\beta^2 \left\{ \frac{A(\delta)A(\delta+1)}{16} \varphi_{\delta+2}^{(K+J-4)} \right. \\ & \quad + \frac{A(\delta)A(-\delta-1) + A(-\delta)A(\delta-1)}{16} \varphi_\delta^{(K+J-4)} \\ & \quad \left. + \frac{A(-\delta)A(-\delta+1)}{16} \varphi_{\delta-2}^{(K+J-4)} \right\} + \dots; \end{aligned} \quad (50)$$

dabei ist

$$\begin{aligned} \chi_\delta^{(K+J)} &= \varphi_\delta^{(K+J)} + \frac{A(\delta)}{4} \varphi_{\delta+1}^{(K+J-1)} + \frac{A(-\delta)}{4} \varphi_{\delta-1}^{(K+J-1)} \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \frac{A(\delta)A(\delta+1)}{16} \varphi_{\delta+2}^{(K+J-2)} + \frac{A(\delta)A(-\delta-1) + A(-\delta)A(\delta-1)}{16} \varphi_\delta^{(K+J-2)} \right. \\ & \quad \left. + \frac{A(-\delta)A(-\delta+1)}{16} \varphi_{\delta-2}^{(K+J-2)} \right\}. \end{aligned} \quad (51)$$

Nach der Definition (8a) gilt aber:

$$A(\delta) A(\delta+1) = B(\delta),$$

$$A(\delta) A(-\delta-1) = (K+\delta+1)(K-\delta)(J+\delta+1)(J-\delta), \quad (52)$$

d. h. die Störungsterme in (50) heben sich gegen einige der alten Terme, die aus (45) zu entnehmen sind, fort. Das System heisst jetzt:

$$\begin{aligned} \chi_{\delta}^{(K+J+2)} + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \chi_{\delta}^{(K+J)} &= \left(\frac{\delta^2}{4} - 1 \right) \varphi_{\delta}^{(K+J)} - \frac{\beta^2 \xi^4}{12} \varphi_{\delta}^{(K+J)} \\ &+ \beta^2 \left\{ \frac{K(K+1) + J(J+1) - 2\delta^2}{4} \xi \left[\xi \varphi_{\delta}^{(K+J-2)} - \varphi_{\delta}^{(K+J-3)} \right] \right. \\ &\left. + \frac{(K+J)(K^2+J^2-KJ-1)}{12} \left[2\xi \varphi_{\delta}^{(K+J-3)} - 3\varphi_{\delta}^{(K+J-4)} \right] \right\}. \quad (53) \end{aligned}$$

Die beiden Ausdrücke in eckiger Klammer werden noch mit Hilfe von (46) und (47) eliminiert, wobei der Faktor ξ vor der ersten Klammer zu beachten ist; dies ergibt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{d\xi^2} + \alpha - \beta^2 \xi^2 \right) \Psi_{\delta}^{(K+J)} &= \left(\frac{\delta^2}{4} - 1 \right) \varphi_{\delta}^{(K+J)} - \beta^2 \frac{\xi^4}{12} \varphi_{\delta}^{(K+J)} \\ &+ \frac{K(K+1) + J(J+1) - 2\delta^2}{4} \varphi_{\delta}^{(K+J)}, \quad (54) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \Psi_{\delta}^{(K+J)} &= \chi_{\delta}^{(K+J)} + \frac{K(K+1) + J(J+1) - 2\delta^2}{8} \xi \varphi_{\delta}^{(K+J-1)} \\ &+ \frac{(K+J)(K^2+J^2-KJ-1)}{24} \varphi_{\delta}^{(K+J-2)}. \quad (55) \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite von (54) kann nun φ_{δ} bis auf Störungsterme höherer Ordnung durch Ψ_{δ} ersetzt werden; damit sind der erste und dritte Störungsterm in (54) auf Diagonalforn gebracht, während die Eigenwertstörung des zweiten Terms aus der Theorie der Mathieugleichung bekannt ist. Man erhält also für die Eigenwerte in zweiter Näherung:

$$\alpha_n^{\delta} = \beta(2n+1) + \frac{K(K+1) + J(J+1) - \delta^2}{4} - \frac{n(n+1)}{8} - \frac{17}{16}. \quad (56)$$

Dabei gelten für die Quantenzahlen n und δ wegen der Paritätseigenschaften von Ψ_{δ} (vgl. (55) und (51)) wieder die Bedingungen (38). Für $J=0$ (d. h. $\delta=0$) ergibt (56) die bereits bekannte Formel (44) aus II, S. 264.

Für $K + J < 4$ müssen die vorangehenden Rechnungen noch ergänzt werden; z. B. ergibt der Störungsoperator aus der zweiten Zeile von (40) in (44) eingesetzt für gerades δ den Ausdruck

$$\text{const} \cdot \xi^3 \int_0^\pi C^-(\xi, \xi') \varphi_\delta(\xi') d\xi' = \text{const} \cdot \left\{ \xi^3 \int_0^\xi \varphi_\delta(\xi') d\xi' + \xi^3 \Gamma_\delta^0 \right\},$$

wobei die Abkürzung (31) verwendet wurde. Der „ Γ -Term“, welcher bisher nicht berücksichtigt wurde, fällt beim Übergang zum differenzierten System (45) für $K + J < 4$ nicht mehr heraus; dennoch wird sich zeigen, dass Formel (56) auch in diesem Fall gültig ist. Da die Werte $K + J = 0$ und $K + J = 1$ (d. h. J oder $K = 0$) schon behandelt wurden (vgl. II, § 2), sollen hier nur die beiden Fälle

$$K + J = 2, K + J = 3 \quad (57)$$

diskutiert werden. In (45) sind dann rechts die folgenden Terme hinzuzufügen¹⁾:

Für δ gerade:

$$\begin{aligned} \beta^2 \xi^{(K+J-2)} \left\{ \Gamma_\delta^0 \left[-(K - J)(K - J - 1) - \frac{\delta^2}{2} ((K + J)(K + J - 4) + 3) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{KJ}{4} (5(K + J) - 6) \right] \right. \\ \left. + \Gamma_\delta^0 \frac{(K + \delta + 1)(K - \delta)(J + \delta + 1)(J - \delta) + (K - \delta + 1)(K + \delta)(J - \delta + 1)(J + \delta)}{16} \right. \\ \left. + \Gamma_{\delta+2}^0 \frac{B(\delta)}{16} + \Gamma_{\delta-2}^0 \frac{B(-\delta)}{16} \right\}, \quad (45a) \end{aligned}$$

wobei $\xi^{(N)} = 0$ für $N \geq 2$, $\xi^{(N)} = 1$ für $N = 1$, $\xi^{(N)} = \xi$ für $N = 0$, für δ ungerade:

$$\begin{aligned} \beta^2 \xi^{(K+J-1)} \left\{ \Gamma_\delta^1 \left[\frac{K+J}{4} ((K + J + 1) - 3KJ) + \frac{\delta^2}{2} (K + J)(K + J - 2) \right] \right. \\ \left. - \Gamma_\delta^1 \frac{(K + \delta + 1)(K - \delta)(J + \delta + 1)(J - \delta) + (K - \delta + 1)(K + \delta)(J - \delta + 1)(J + \delta)}{16} \right. \\ \left. - \Gamma_{\delta+1}^0 \frac{A(\delta)}{2} (K + J - 1) - \Gamma_{\delta-1}^0 \frac{A(-\delta)}{2} (K + J - 1) \right. \\ \left. - \Gamma_{\delta+2}^1 \frac{B(\delta)}{16} - \Gamma_{\delta-2}^1 \frac{B(-\delta)}{16} \right\}. \quad (45b) \end{aligned}$$

¹⁾ Die Koeffizienten von $\xi^3 C^\pm$ und $\xi^2 \xi' C^\mp$ aus (40), welche hier auftreten, werden in einer für die folgende Rechnung zweckmässigen Form geschrieben. In (45) und den folgenden Formeln bedeuten $\varphi^{(-1)}$ und $\varphi^{(-2)}$ die Integrale:

$$\varphi^{(-1)} = \int_0^\xi \varphi(\xi') d\xi', \quad \varphi^{(-2)} = \int_0^\xi \varphi^{(-1)}(\xi') d\xi'.$$

Andererseits sind auch in den Relationen (46), (47) und (48), mit welchen die Störungsterme in (45) umgeformt werden, die folgenden „ Γ -Terme“ auf der rechten Seite hinzuzufügen:

Für δ gerade:

$$\beta^2 \xi^{(K+J-1)} \Gamma_{\delta}^0 (K+J) (K+J-1), \quad (46a)$$

$$\beta^2 \xi^{(K+J-2)} \Gamma_{\delta}^0 (K+J) (K+J-1), \quad (47a)$$

$$\beta^2 \xi^{(K+J-1)} \left\{ \Gamma_{\delta}^0 (K+J) (K+J-1) + \Gamma_{\delta+1}^1 \frac{A(\delta)}{2} (K+J) + \Gamma_{\delta-1}^1 \frac{A(-\delta)}{2} (K+J) \right\}, \quad (48a)$$

für δ ungerade ((46) erhält keinen Zusatz):

$$-\beta^2 \xi^{(K+J-1)} \Gamma_{\delta}^1 (K+J) (K+J+1), \quad (47b)$$

$$-\beta^2 \xi^{(K+J-2)} (K+J-1) \left[\Gamma_{\delta+1}^0 \frac{A(\delta)}{2} + \Gamma_{\delta-1}^0 \frac{A(-\delta)}{2} \right]. \quad (48b)$$

Diese Zusätze sind nun in allen früheren Rechnungen zu berücksichtigen; dann erhält man in (50) auf der rechten Seite die „ Γ -Terme“:

$$\begin{aligned} & -\beta^2 \xi^{(K+J-2)} \left[2(K+J-1) - \frac{(K+J)(K+J-1)}{2} \right] \left[\frac{A(\delta)A(\delta+1)}{16} \Gamma_{\delta+2}^0 \right. \\ & \quad + \frac{A(\delta)A(-\delta-1) + A(-\delta)A(\delta-1)}{16} \Gamma_{\delta}^0 + \frac{A(-\delta)A(-\delta+1)}{16} \Gamma_{\delta-2}^0 \Big] \\ & \quad + \dots, \end{aligned} \quad (50a)$$

bzw.:

$$\begin{aligned} & \beta^2 \xi^{(K+J-1)} \left\{ [(K+J)(K+J-1) - 2(K+J-1)] \left[\Gamma_{\delta+1}^0 \frac{A(\delta)}{4} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \Gamma_{\delta-1}^0 \frac{A(-\delta)}{4} \right] \right. \\ & \quad + \left[2(K+J) - \frac{(K+J)(K+J+1)}{2} \right] \left[\frac{A(\delta)A(\delta+1)}{16} \Gamma_{\delta+2}^1 \right. \\ & \quad \left. + \frac{A(\delta)A(-\delta-1) + A(-\delta)A(\delta-1)}{16} \Gamma_{\delta}^1 + \frac{A(-\delta)A(-\delta+1)}{16} \Gamma_{\delta-2}^1 \right] \Big\}, \\ & \quad + \dots, \end{aligned} \quad (50b)$$

wobei die Terme aus (45a, b), welche Γ_{δ} und $\Gamma_{\delta \pm 2}$ enthalten, nicht mehr neu angegeben wurden. In (50b) verschwindet der Koeffizient von $\Gamma_{\delta \pm 1}^0$ für die beiden Werte (57) von $K+J$, während sich die

übrigen Terme in (50a, b) unter Berücksichtigung von (52) gegen die entsprechenden Terme aus (45a, b) fortheben. In (53) ist also nur noch der „ F -Term“ aus den ersten Zeilen von (45a) resp. (45b) hinzuzufügen. Nun wurden nochmals die Relationen (46) und (47) benutzt; mit den „ F -Termen“ (46a) und (47a, b) erhält man deshalb in (54) die Zusätze:

Für δ gerade:

$$\begin{aligned} \beta^2 I_{\delta}^0 \left\{ \xi \cdot \xi^{(K+J-1)} \frac{K(K+1) + J(J+1) - 2\delta^2}{8} (K+J)(K+J-1) \right. \\ + \xi^{(K+J-2)} \frac{(K+J)(K^2+J^2-KJ-1)}{24} (K+J)(K+J-1) \\ + \xi^{(K+J-2)} \left[-(K+J)(K+J-1) - \frac{\delta^2}{2} \{ (K+J)(K+J-4) + 3 \} \right. \\ \left. \left. + \frac{KJ}{4} \{ 5(K+J) - 6 \} \right] \right\}, \quad (54a) \end{aligned}$$

für δ ungerade:

$$\begin{aligned} \beta^2 I_{\delta}^1 \xi^{(K+J-1)} \left\{ - \frac{(K+J)(K^2+J^2-KJ-1)}{24} (K+J)(K+J+1) \right. \\ \left. + \frac{K+J}{4} [(K+J+1) - 3KJ] + \frac{\delta^2}{2} (K+J)(K+J-2) \right\}. \quad (54b) \end{aligned}$$

Jetzt verifiziert man leicht, dass die Koeffizienten von I_{δ}^0 resp. I_{δ}^1 für alle nach (57) in Betracht kommenden Werte von K , J und δ verschwinden; d. h. (54) und damit die Eigenwerte (56) bleiben auch bei Berücksichtigung der „ F -Terme“ ungeändert.

§ 5. Diskussion der Ergebnisse.

Für die adiabatischen Potentialkurven $W(r)$ des Zwei-Nukleon-Problems bei Vernachlässigung der Tensorkräfte wurde im Grenzfall $\varepsilon \ll V$ die folgende Entwicklung nach Potenzen von $\sqrt{\frac{\varepsilon}{V}}$ gefunden (vgl. (56) und (31)):

$$\begin{aligned} W(r) = -V(r) + \sqrt{\varepsilon \overline{V(r)}} (2n+1) \\ + \varepsilon \left[\frac{J(J+1) + K(K+1) - d^2}{4} - \frac{n(n+1)}{8} - \frac{17}{16} \right] + \dots \quad (58) \end{aligned}$$

Dabei sind die Quantenzahlen d und n ganze Zahlen, welche nach (37) und (38) den Bedingungen

$$\begin{aligned} n \geq 0, \quad d \geq 0, \quad d \leq K, \quad d \leq J; \\ K + J + d + n = \text{ungerade} \end{aligned} \quad (59)$$

genügen. Alle zu $d \neq 0$ gehörigen Eigenwerte sind doppelt zu zählen: Die dazugehörigen Eigenfunktionen können in δ gerade oder ungerade sein, d. h. nach (4) symmetrisch oder antisymmetrisch in j_1 und j_2 . Die Quantenzahlen M und N (vgl. § 1) treten in (58) wegen der Kugelsymmetrie im gewöhnlichen Raum und im „isotopen Spin-Raum“ nicht auf; die zu einem Wertesystem von K und J gehörigen Eigenwerte sind deshalb neben der Austausch-entartung noch $(2K+1)(2J+1)$ -fach entartet.

Aus (58) und (59) folgt, dass man die tiefsten Potentialkurven $W(r)$ für die kleinen Werte von K , J und n erhält. Es scheint zunächst, dass man für sehr grosse n ($> 16 \sqrt{\frac{V}{\epsilon}}$) noch tiefere Werte erhalten würde; in diesem Fall ist jedoch die vorangehende Näherung unbrauchbar (vgl. (39)). Für $J = K = 0$ (Mathieu'sche Gleichung) ist ersichtlich, dass die Eigenwerte monoton mit n anwachsen.

Im Grenzfall $\epsilon \gg V$ (grosse Kernabstände) kann $W(r)$ durch Störungsrechnung (Entwicklung nach Potenzen von $\frac{V}{\epsilon}$) bestimmt werden. Die Zuordnung der Eigenwerte in den beiden Grenzfällen ergibt sich dann aus der Bedingung, dass sich zwei Potentialkurven, die zu denselben Werten von J und K gehören und deren Eigenfunktionen in j_1 und j_2 beide symmetrisch oder beide antisymmetrisch sind, nicht überschneiden dürfen. Aus diesen Kurven können die Energieniveaus des Deuterons z. B. mit Hilfe des Adiabatenverfahrens gewonnen werden (vgl. I, § 3 und II, § 3).

Die tiefsten Niveaus¹⁾ erhält man nun für $J = 0$, $K = 1$ oder $J = 1$, $K = 0$ mit $n = d = 0$, welche mit dem 1S - bzw. 3S -Zustand des Deuterons zu identifizieren sind (vgl. II, § 3). Diese beiden Niveaus werden erst bei Berücksichtigung der Tensorkraft aufgespalten. Das Potential $V(r)$ kann so gewählt werden, dass man die richtige Bindungsenergie des Deuterons erhält. Nun liefert diese

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung aller Potentialkurven, die für $r \rightarrow \infty$ zwei unangeregten Nukleonen entsprechen, in dem vorläufigen Bericht über diese Arbeit, Helv. Phys. Acta **17** (1944), S. 405.

Theorie Aussagen über die Lage der höheren Niveaus, wobei hier allerdings über die Konstante ε im Ausdruck für die Isobarenanregungsenergie noch verfügt werden kann¹⁾.

Ordnet man die Potentialkurven nach ihrer Höhe für $V \gg \varepsilon$ (kleine r -Werte), so folgt als nächst höhere nach (58) und (59) die Kurve $J = K = 1$, $d = 1$, $n = 0$. Der von den Spin-Variablen $j_1, m_1, n_1, j_2, m_2, n_2$ (vgl. § 1) abhängige Teil der Eigenfunktion kann hier wegen $d \neq 0$ in den Koordinaten beider Teilchen symmetrisch oder antisymmetrisch sein, so dass das Pauliprinzip sowohl ungerade wie gerade Bahnmomente (P - und S -Terme) zulässt. Die P -Kurve mit gerader Spineigenfunktion tendiert für $r \rightarrow \infty$ ($V \rightarrow 0$) gegen das Nullniveau (vgl. Formel (3): $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$, $W(\infty) = 0$, $W(r) = \frac{1}{9} V(r) + \dots$ für $V \ll \varepsilon$). Die S -Kurve dagegen, deren ungerade Spinfunktion für $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ verschwindet²⁾, ist dem Niveau $W(\infty) = \frac{3}{2} \varepsilon$ zuzuordnen ($j_1 = \frac{1}{2}$, $j_2 = \frac{3}{2}$, bzw. $j_1 = \frac{3}{2}$, $j_2 = \frac{1}{2}$, d. h. ein Nukleon ist angeregt, das andere im Grundzustand). Diese S -Kurve liegt also aussen (r gross) um $\frac{3}{2} \varepsilon$, innen (r klein, $V \gg \varepsilon$) aber nach (58) um $\frac{\varepsilon}{4}$ oberhalb der 3S -Potentialkurve des Grundzustandes; sie muss daher zu einem stabilen isobaren Zustand Anlass geben, dessen Anregungsenergie nach der Adiabaten-Näherung zwischen $\frac{\varepsilon}{4}$ und $\frac{3}{2} \varepsilon$ liegen sollte. Dieser Zustand ist ein Spintriplett ($J = 1$) und gleichzeitig ein Ladungstriplett ($K = 1$, $N = 0, \pm 1$), stellt also Isotopen des Wasserstoffs, Heliums und Neutrons dar. Nach dem von COESTER angegebenen Wert der Konstanten ε liegt die Anregungsenergie dieser Isotopen zwischen 5 und 30 MeV.

Die besprochene 3P -Kurve für $J = K = 1$ ist die tiefste von allen P -Kurven. Sie gibt trotzdem zu keinem stationären Zustand Anlass, weil sie im Innenbereich ($V \gg \varepsilon$) um $\frac{\varepsilon}{4}$ höher liegt als die 3S -Kurve des Grundzustandes und überdies noch die Zentrifugalkraft hinzukommt. Sie ist aber von Bedeutung für alle Streuprozesse: Proton-Proton- und Proton-Neutron-Streuung. Im Hinblick auf die bekannte Anisotropie bei der Proton-Neutron-Streuung ist hervorzuheben, dass die Potential-Kurve des 3P -Zustandes für kleine r ($V \ll \varepsilon$) einer anziehenden Kraft entspricht³⁾. Dasselbe

¹⁾ ε wurde durch Betrachtung der Bindungsenergie schwerer Kerne abgeschätzt; vgl. F. COESTER, *Helv. Phys. Acta* **17** (1944), S. 35.

²⁾ Vgl. I, Formel (9), S. 220, mit $J = K = 1$, also $(J + K)$ gerade.

³⁾ Vgl. die Diskussionsbemerkung von G. WENTZEL, *Helv. Phys. Acta* **17** (1944), S. 407.

gilt übrigens nach (58) von allen Potentialkurven; hierin kann man eine typische Auswirkung der isobaren Zustände des Nukleons erblicken.

Herrn Professor Dr. G. WENTZEL möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die vielen freundlichen Ratschläge bei der Ausführung derselben herzlich danken.

Der Jubiläumsspende für die Universität Zürich bin ich für die Gewährung einer Subvention, welche mir diese Arbeit ermöglichte, zu grossem Dank verpflichtet.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

Liquéfacteur d'hydrogène pour températures variables entre 20° et 55° K

par A. Gibert*) et J. Rossel.

(12. IV. 1945.)

Sommaire. On donne la description d'un liquéfacteur de laboratoire, sans compresseur, d'un rendement de 30% et pouvant produire 2 litres d'hydrogène liquide à l'heure.

Une attention particulière est vouée aux organes permettant son emploi général pour la production de températures stables au-dessus du point de liquéfaction (20° K) et spécialement pour les mesures de diffusions nucléaires aux basses températures.

I. Généralités.

Ce liquéfacteur a été étudié et construit en vue de quelques recherches de physique nucléaire aux basses températures: d'une part, pour l'étude de la diffusion des neutrons lents par les molécules de certains gaz dans leurs états d'énergie les plus bas, ce qui nécessite des températures constantes pouvant varier entre 15° et 50° K environ; d'autre part, pour la production de neutrons en équilibre thermique dans la paraffine autour de 20° K.

Les conditions spéciales requises peuvent être résumées de la façon suivante:

1° Simplicité: L'appareil doit pouvoir se construire sans grands raffinements techniques et fonctionner sans compresseur, directement à partir des bouteilles commerciales d'hydrogène comprimé à 150 atm.

2° Rendement appréciable (2 à 3 litres d'H₂ liquide par heure) de façon à pouvoir en peu de temps refroidir jusqu'à 20° K des masses considérables, en l'occurrence la chambre métallique de diffusion de 1000 g. environ ou une sphère de paraffine de 15 cm. de rayon.

3° Températures facilement réglables dans le domaine désiré. le réglage s'obtenant par déplacement de l'état thermique stationnaire.

Comme la technique des basses températures de l'ordre de 20° K n'est pas courante et que le liquéfacteur étudié présente vis-à-vis des types connus certains avantages de réglage, nous avons pensé que sa description pouvait être de quelque intérêt.

*) Boursier de l'Etat portugais (Instituto para a Alta Cultura).

II. Caractéristiques.

Nous avons choisi en principe le type de liquéfacteur de RUHEMAN¹⁾ fondé sur l'effet Joule-Thomson et l'emploi des échangeurs de température (« Gegenströmer » de SIEMENS). Nous avons tenu compte des indications d'ÄHLBERG et collaborateurs²⁾ et avons appliqué la méthode de calcul indiquée par STARR³⁾ sur la base d'un rendement théorique de 30%. (Le rendement ε est défini comme rapport de la masse liquéfiée à la masse totale de gaz admise dans l'appareil).

Les conditions de fonctionnement sont alors les suivantes :

Refroidissement préliminaire de 55° K (azote solidifié)

Pression de travail 75 atm.

Débit prévu de 75 l/min (P.T.N.)

Les dimensions caractéristiques sont :

pour le premier échangeur : longueur 125 cm., diamètres 1 et 5 mm. :

pour le second échangeur : longueur 225 cm., diamètres 1 et 5 mm. :

pour la spirale du réservoir d'azote solide : longueur 200 cm., diamètre 1 mm.

Pour tous les tubes, l'épaisseur des parois est la même, soit 0,5 mm.

Le schéma général de l'installation est donné fig. 1. Seul le noyau de l'appareil est à l'échelle.

Le tube extérieur de chacun des deux échangeurs est soigneusement isolé à la soie. Pour éviter les courants de convection, nous avons placé, dans l'espace intérieur aux spires du second échangeur, un Dewar de verre tubulaire enveloppé de laine.

III. Fonctionnement.

Malgré la grande pureté de certaines qualités d'hydrogène commercial (l'analyse minutieuse d'une de nos bouteilles nous a donné au plus 0,06% d'O₂, qui est l'impureté dominante), nous avons constaté que la moindre trace de vapeur d'eau obturait au bout d'un certain temps le tube haute-pression, empêchant tout fonctionnement. Une impureté supposée de 0,05% de vapeur d'eau ou de gaz étranger donne au bout de 15 minutes (env. 1000 litres d'H₂) un dépôt de glace d'environ 0,5 cm³!

Pour remédier à cet inconvénient, nous employons une trappe à gaz carbonique et des filtres de silicagel d'un volume de 1000 cm³, plongés dans l'azote liquide (77° K).

Pour leur rendre leur efficacité, il suffit de les chauffer sous vide quelques heures à 200° C. (après passage d'environ 30 m³ d'hydrogène).

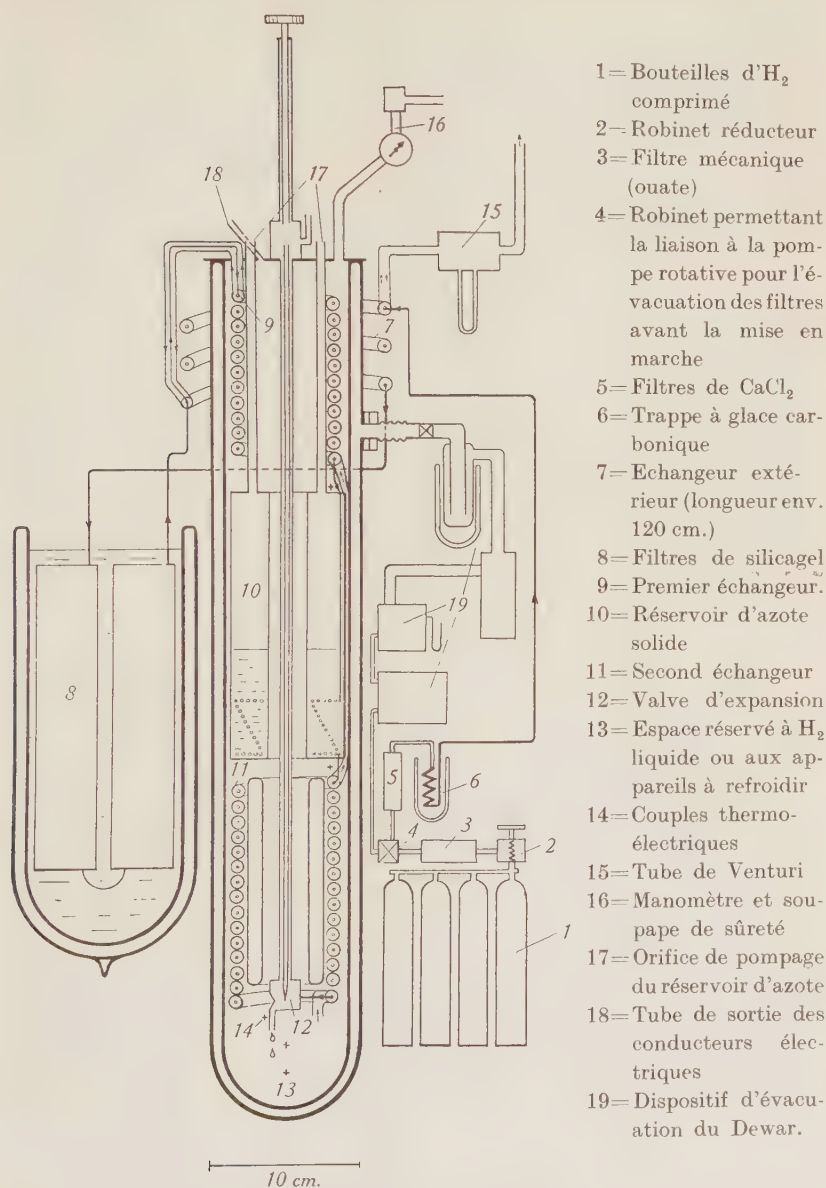


Fig. 1.

- 1=Bouteilles d' H_2 comprimé
- 2=Robinet réducteur
- 3=Filtre mécanique (ouate)
- 4=Robinet permettant la liaison à la pompe rotative pour l'évacuation des filtres avant la mise en marche
- 5= Filtres de $CaCl_2$
- 6= Trappe à glace carbonique
- 7= Echangeur extérieur (longueur env. 120 cm.)
- 8= Filtres de silicagel
- 9= Premier échangeur.
- 10= Réservoir d'azote solide
- 11= Second échangeur
- 12= Valve d'expansion
- 13= Espace réservé à H_2 liquide ou aux appareils à refroidir
- 14= Couples thermo-électriques
- 15= Tube de Venturi
- 16= Manomètre et soupape de sûreté
- 17= Orifice de pompage du réservoir d'azote
- 18= Tube de sortie des conducteurs électriques
- 19= Dispositif d'évacuation du Dewar.

Avec ce système de filtrage, nous avons ainsi pour le refroidissement les étapes suivantes: glace carbonique, échangeur extérieur, azote liquide, premier échangeur, azote solide, second échangeur (régénérateur), expansion Joule-Thomson.

Nous avons constaté qu'il était très important, afin d'économiser la consommation d'hydrogène et d'azote, de refroidir à une température aussi basse que possible, avant la mise en marche, l'intérieur de la chambre de liquéfaction. Dans ce but, nous introduisons dans la chambre l'azote liquide nécessaire en évitant qu'il en reste en excès. En effet, l'azote solide qui prendrait naissance au cours du refroidissement ultérieur serait gênant par suite d'une transition allotropique exotherme à 33° K. Obtenu par le courant d'hydrogène seul, ce pré-refroidissement prenait environ quatre fois plus de temps.

Lorsque la chambre contient une masse à refroidir, le temps nécessaire pour obtenir la liquéfaction dépend évidemment de cette masse. Ainsi, avec un diffuseur de cuivre de 1000 g. environ, placé au fond de la chambre de liquéfaction, nous avons noté les temps suivants: 290° à 77° K (pré-refroidissement): 40 minutes; 77° à 49° K (début de l'effet Joule-Thomson): 18 minutes; 49° à 20° K (augmentation de l'efficacité): 7 minutes.

IV. Réglage de la température.

Pour obtenir une température stable dans le domaine désiré, il faut maintenir fixe l'état d'équilibre thermique. Dans ce but, nous avons prévu les particularités suivantes:

1° *Variation de la pression de travail.* — Entre 50 et 80 atm., le rendement est une fonction assez lente de la pression d'entrée⁴). Nous pouvons donc commander l'efficacité thermique en abaissant à volonté au moyen d'un robinet à pointeau réducteur la pression de 150 atm. des bouteilles.

2° *Valve réglable.* — Le deuxième élément de réglage est la variation du débit à la valve d'expansion. Dans ce but, nous avons construit une valve réglable de l'extérieur et permettant d'agir sur le courant avec grande précision, même en cours de fonctionnement. Les deux parties essentielles en sont: à l'extérieur, une vis à tambour, à pas fin, et à l'intérieur, relié à cette vis par une tige de faible section, un pointeau conique d'acier. La tige de transmission se déplace dans l'axe d'un tube à paroi mince et est fixée à la vis par une articulation qui assure un mouvement vertical dans les deux sens. La vis et les éléments de liaison sont en « Neusilber » (voir ci-après).

Les échangeurs sont dimensionnés de façon que, pour un débit de 75 l/min., la pression d'hydrogène à l'intérieur de la chambre de liquéfaction soit de 1,25 atm. à 20° K. Cette pression est contrôlée en permanence par un manomètre à mercure. Le réglage de la valve se fait avec une précision permettant de varier cette pression de 1 mm., soit environ de 1‰ (voir schéma fig. 2).

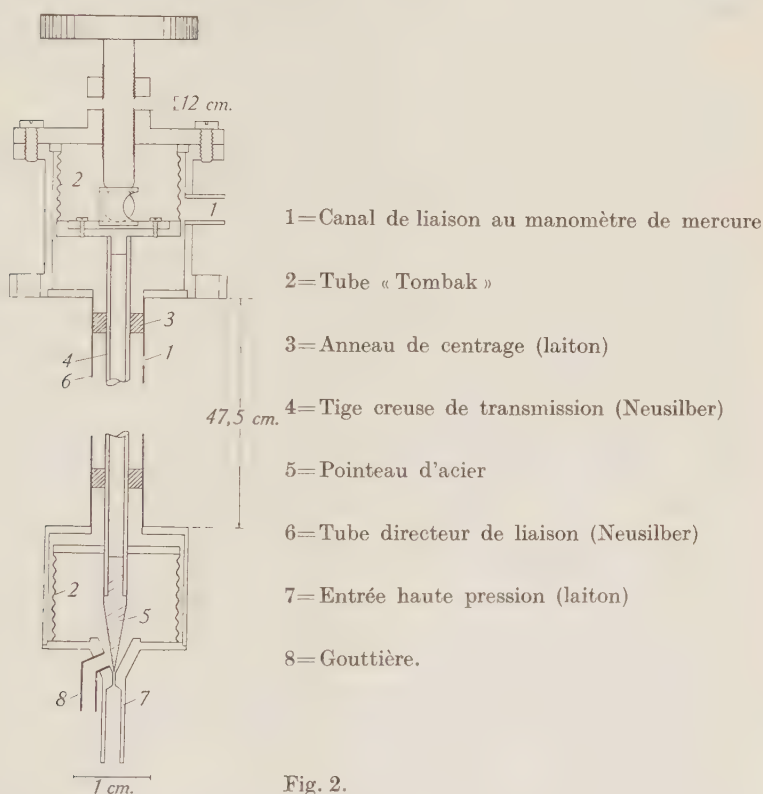


Fig. 2.

Au cours de nos essais, nous avons eu l'occasion d'étudier systématiquement un certain nombre de types de valves fixes ou ajustables avant la mise en marche (tubes capillaires, tubes écrasés ou vis à pointeau). Lorsqu'il s'agit uniquement de liquéfier l'hydrogène, ces valves ont l'avantage de la simplicité; mais elles n'offrent aucune garantie de fonctionnement stable et ne peuvent donner entière satisfaction.

3° *Isolement thermique.* — Le vase Dewar à double paroi de verre est remplacé dans notre modèle par une enveloppe isolante à double paroi de « Neusilber ». Ce dispositif en liaison avec une

pompe à diffusion permet de faire varier facilement le vide entre les deux parois (10^{-1} à 10^{-5} mm. Hg). Cette variation d'isolement thermique constitue le troisième élément du réglage de la température.

L'alliage de Cu-Ni-Zn « Neusilber » possède la propriété essentielle d'avoir une conductibilité thermique décroissant avec la température.

Le tableau suivant met en parallèle les caractéristiques thermiques moyennes aux basses températures (env. -190° C.) d'un vase métallique et d'un vase de verre.

	Conductibilité (cal $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Epaisseur des parois	Chaleur spécif. (cal $\cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Verre . . .	$\sim 10^{-3}$	~ 3 mm.	$\sim 0,07$	2,6—3,0
Neusilber .	$\sim 40 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0,5$ mm.	$\sim 0,03$	8,4—8,7

On voit que la perte par conduction verticale à travers la section de la paroi intérieure n'est qu'environ 5 fois plus grande pour le récipient en métal et que par contre, sa capacité calorifique est environ 5 fois plus petite.

Ces propriétés intéressantes de l'enveloppe métallique de Neusilber et le fait qu'elle n'est pas fragile, qu'elle est légère et de construction facile, en rendant l'emploi très avantageux.

De toute façon, cette solution s'imposait pour nos mesures de diffusion. L'interposition sur le trajet des neutrons d'une quadruple paroi de verre de forte épaisseur et contenant des éléments très absorbants (B, Na) aurait rendu toute mesure impossible. De plus, l'emploi du métal permet d'adapter la forme de la chambre de liquéfaction aux conditions spéciales de nos recherches.

Le dispositif que nous venons de décrire permet de stabiliser la température à une valeur quelconque au-dessus du point de liquéfaction.

On obtient les températures du domaine $20^{\circ} - 15^{\circ}$ K. en abaissant au moyen de la pompe rotative la pression de saturation de l'hydrogène dans la chambre de liquéfaction; l'intervalle de pression correspondant s'étend de 760 à 80 mm. Hg environ.

V. Mesure des températures.

Nous employons des couples thermoélectriques de Cu-Constantan dont les fils ont 0,1 mm. de diamètre et env. 150 cm. de longueur. Nous les avons étalonnés au moyen de l'azote liquide et solide à différentes pressions, le point le plus bas atteint ayant été de

54,9° K. pour 13 mm. Hg. Pour chaque élément les tensions mesurées présentaient un écart constant (en moyenne 70 microvolt) avec la courbe étalon donnée par ASTON et collaborateurs⁵⁾, ce qui nous a permis d'extrapoler parallèlement à cette courbe jusqu'à 20° K. Cette méthode s'est trouvée justifiée une fois la liquéfaction obtenue par la concordance à 20° K. La précision des mesures de température est de l'ordre du $\frac{1}{2}$ degré, ce que nous avons contrôlé au moyen d'un thermomètre à résistance de platine (Platine C de KESOM).

VI. Résultats.

L'emploi d'un récipient métallique comme chambre de liquéfaction empêche l'observation directe du niveau d'hydrogène liquide.

Pour avoir une idée du rendement effectif du liquéfacteur, nous avons enregistré l'augmentation de la hauteur d'hydrogène liquide au moyen de deux couples thermoélectriques suspendus à des niveaux différents. Par suite de la forte conductibilité thermique de la vapeur d'hydrogène, les couples indiquent la température du liquide avant d'entrer en contact avec celui-ci. Pour éliminer cet effet et obtenir un saut de tension mesurable, nous avons entouré l'extrémité des couples d'une petite spirale chauffante. Ce dispositif s'est révélé très sensible et d'un fonctionnement parfait.

A titre d'orientation générale, nous indiquons dans le tableau ci-dessous nos résultats, à côté de ceux obtenus avec quelques types analogues de liquéfacteurs.

Auteur	Année	Pres- sion (atm.)	Tempé- rature °K.	ϵ	δ_1	δ_2	r
NERNST ⁶⁾	1911	150	air liq.	0,10	?	0,33 l/h. air liq.	?
RUHEMAN ¹⁾	1930	135	80	> 0,14	?	?	?
KEYES ⁴⁾	1937	135	70—40	0,17—0,54	?	?	?
AHLBERG ²⁾	1937	> 50	69—63	0,16—0,24	15 l d'azote liq. pour 2,5 l d'hydrogène liq.		1
Firme A. HOFER ⁷⁾	1934	160	air liq.	0,11	6 l	2 l/h.	1,1—1,2
HILSCH ⁸⁾	1943	140	72	?	1,1 l oxyg. liq.	2,5 l/h oxyg. liq.	2,5
Notre appa- reil . . .	1944	75	55	0,30	2 l azote liq.	2 l/h	2

ϵ est le rendement de l'appareil; δ_1 la consommation de liquide réfrigérant pour le pré-refroidissement, δ_2 , la consommation en cours de liquéfaction; r est la production effective en litres d'hydrogène liquide par heure.

La fig. 3 donne une vue d'ensemble de l'installation.

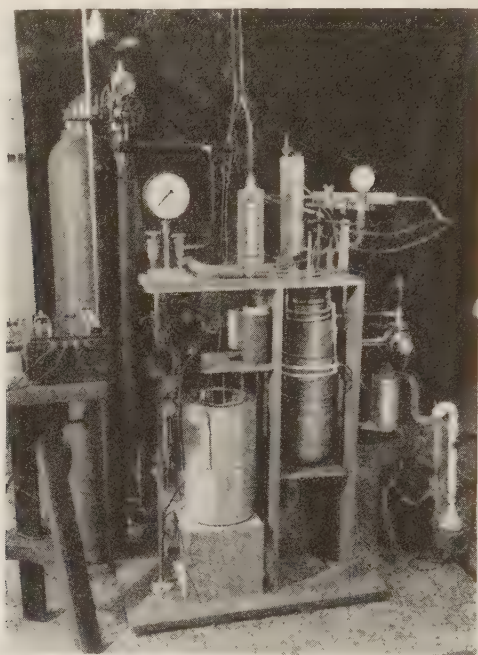


Fig. 3.

Nous tenons à exprimer ici nos vifs remerciements au Dr. E. GANZ qui nous a souvent conseillés au cours du montage, et à M. le Prof. SCHERRER pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et les facilités matérielles qu'il nous a généreusement accordées.

Zurich, Institut de physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale.

Bibliographie.

- ¹⁾ M. RUHEMAN, ZS. Phys. **65**, 67 (1930).
- ²⁾ J. E. AHLBERG, I. ESTERMANN, W. O. LUNDBERG, R.S.I. **8**, 422 (1937).
- ³⁾ C. STARR, R.S.I. **12**, 193 (1941).
- ⁴⁾ KEYES et coll., J. Am. Chem. Soc. **59**, 1426 (1937).
- ⁵⁾ ASTON et coll., J. Am. Chem. Soc. **57**, 1643 (1935).
- ⁶⁾ W. NERNST, Zeits. f. Elektrochemie **17**, 735 (1911).
- ⁷⁾ ANDREAS HOFER, Hochdruck-Apparatebau, Mülheim-Ruhr.
- ⁸⁾ R. HILSCH, Ann. d. Physik **42**, 165 (1943).

Prüfung der Fermischen Theorie des β -Zerfalls durch Messung der Wahrscheinlichkeit von K -Einfang und e^+ -Emission des 6,7 h Cadmiums

von H. Bradt, P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus,
P. Preiswerk und P. Scherrer.

(30. IV. 1945)

Zusammenfassung. Die Strahlung des 6,7 h $\text{Cd}^{107,109}$ wird untersucht. Es wird nachgewiesen, dass sich das 6,7 h Cd nicht nur durch K -Einfang, sondern auch durch e^+ -Emission umwandelt. Das e^+ -Spektrum wird mit dem magnetischen Halbkreispektrographen gemessen und die obere Grenze zu $E_{\text{max}}^+ = (0,32 \pm 0,01)$ MeV bestimmt. Aus der relativen Anzahl der Positronen des 6,7 h Cd und der Konversionselektronen der zu 99% in der Elektronenhülle konvertierten 93,5 keV- γ -Strahlung seines 44,3 sec-Ag*-Folgeprodukts wird das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von K -Einfang und e^+ -Emission zu $\lambda = \frac{\omega_K}{\omega_+} = 320 \pm 30$ bestimmt.

Dieser Wert ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem nach der Fermischen Theorie berechneten Wert $\lambda = 356$, während etwa der Kopplungsansatz von KONOPINSKI und UHLENBECK einen 60mal zu grossen Wert ergibt.

Die Energie der schwachen Kern- γ -Strahlung des 6,7 h Cd wird zu 0,846 MeV bestimmt, ihre absolute Intensität durch Vergleich mit der Intensität der Vernichtungsstrahlung der e^+ des 6,7 h Cd zu $4,2 \cdot 10^{-3}$ Quanten pro Zerfall. Das zur radioaktiven Umwandlung des 6,7 h Cd gehörige Termschema des $\text{Ag}^{107,109}$ wird angegeben.

I. Einleitung.

Ein radioaktiver Kern der Ladungszahl Z , der durch Emission eines Positrons in einen isobaren Kern der Ladungszahl $Z-1$ übergehen kann, vermag diese Umwandlung auch durch Einfang eines Hüllenelektrons zu vollziehen. Am wahrscheinlichsten ist (wenn energetisch nicht verboten) der Einfang eines Elektrons der K -Schale durch den radioaktiven Atomkern; dieser K -Einfang ist 1938 experimentell zuerst von ALVAREZ¹⁾ nachgewiesen worden.

Auf Grund der *Fermischen Theorie des β -Zerfalls* war eine solche radioaktive Umwandlung durch Elektroneneinfang zu erwarten (YUKAWA und SAKATA²⁾). Das von der Energiedifferenz W_0 zwischen Ausgangs- und Endniveau und der Ordnungszahl Z abhängige Verhältnis $\lambda = \lambda(W_0, Z) = \frac{\omega_K}{\omega_+}$ der Wahrscheinlichkeiten der beiden konkurrierenden Prozesse K -Einfang und Positronenemis-

sion, die ausgehend vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand des Kerns führen, ist in starkem Masse von den speziellen Ansätzen der Theorie des β -Zerfalls (MÖLLER³), UHLENBECK und KUIPER⁴), MERCIER⁵)) abhängig. Daher kann die experimentelle Bestimmung von λ zur Entscheidung zwischen den verschiedenen möglichen theoretischen Ansätzen dienen.

Bisher sind nur sehr wenige Messungen zur Bestimmung der relativen Wahrscheinlichkeit von K -Einfang und Positronenemission ausgeführt worden. Die Schwierigkeiten einer solchen Bestimmung sind verhältnismässig gross, da sich im allgemeinen der K -Einfang nur durch die Aussendung der K -Röntgenstrahlung oder der aus der Hülle herausgeworfenen Auger-Elektronen des durch die radioaktive Umwandlung entstehenden Elements bemerkbar macht. Zur Bestimmung von $\lambda = \frac{\omega_K}{\omega_+}$ ist zumeist eine Messung der relativen Anzahl von Quanten und Positronen nötig. Überdies ist oft das Positronenspektrum komplex und die radioaktive Umwandlung von einer intensiven γ -Strahlung begleitet; in einem solchen Fall müssen quantitative Angaben der relativen Intensitäten der verschiedenen Strahlungskomponenten oft als sehr unsicher gelten. Ein Vergleich eines experimentell bestimmten Werts von λ mit der theoretischen Formel von MÖLLER ist auch nur dann sinnvoll, wenn die radioaktive Umwandlung durch einen *erlaubten Übergang* erfolgt. Für erlaubte Übergänge ist, soweit die Literatur uns heute zugänglich ist, noch kein einziger Wert für λ bestimmt worden.

Radioaktive Umwandlung sowohl durch K -Einfang als auch durch Positronenemission ist zuerst am 250 d-Zn^{65} (BARNES und VALLEY⁶), LIVINGOOD und SEABORG⁷)) beobachtet worden. Eingehender wurde die Strahlung des Zn^{65} von WATASE, ITOH und TAKEDA⁸) untersucht; sie erweist sich als äusserst komplex. Eine quantitative Prüfung der Theorie ist bei dem komplizierten Zerfallsschema des Zn^{65} nur schwer möglich.

VON WALKE, WILLIAMS und EVANS⁹) ist λ für das 16 d-V^{48} , durch Auszählen der Positronenspuren und der Spuren der Photoelektronen der Ti^{48} - K -Strahlung in der Wilsonkammer bestimmt worden. Bei dieser Messung war die vom Zerfall des V^{48} herrührende Ti^{48} -Röntgenstrahlung wesentlich schwächer, als die störende Röntgenstrahlung des durch Deutonenbombardement von Titan ebenfalls erzeugten $600\text{ d-V}^{47,49}$, so dass der experimentelle Wert $\lambda = 0,4 \pm 0,15$ mit grosser Unsicherheit behaftet ist. Im übrigen ist der Übergang $\text{V}^{48} \rightarrow \text{Ti}^{48}$ bei einer Halbwertszeit von 16 d und einer Maximal-Energie der Positronen von $1,05\text{ MeV}$ hoch verboten.

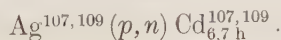
Bei der Bestrahlung von Silber mit schnellen Protonen entsteht ein radioaktives $Cd^{107,109}$, von dem bisher bekannt war, dass es sich mit einer Halbwertszeit von 6,7 h durch K -Einfang umwandelt. Der beobachtete Schwellenwert von ca. 2,4 MeV (DELSASSO, RIDENOUR, WHITE und SHERR¹⁰) der Reaktion $Ag(p, n) Cd_{6,7h}$ liess erwarten, dass auch Positronenemission möglich ist. Wir konnten in der Tat eine schwache Positronenemission nachweisen und das Positronenspektrum ausmessen. Aus der Halbwertszeit von 6,7 h, der Maximalenergie von $(0,32 \pm 0,01)$ MeV und dem Verhältnis $\frac{\omega_K}{\omega_+} = 320$ lässt sich auf bekannte Weise das Matrixelement der Fermischen Theorie berechnen. Mit $\tau_0 = 1800$ sec ergibt sich als Wert des Matrixelements $M = \frac{1}{8}$; bei der radioaktiven Umwandlung des 6,7 h Cd handelt es sich also um einen *erlaubten Übergang* (ИТОН¹¹).

Die Umwandlung des 6,7 h Cd ist nur von einer äusserst schwachen Kern- γ -Strahlung begleitet; K -Einfang und Positronenemission führen in über 99% aller Zerfallsprozesse zum gleichen Niveau des $Ag^{107,109}$.

Das 6,7 h Cd ist demnach für die Bestimmung von λ sehr geeignet. Die Messung ist bei diesem radioaktiven Kern auch besonders gut auszuführen. K -Einfang und Positronenemission des 6,7 h Cd führen nämlich nicht in den Grundzustand des $Ag^{107,109}$, sondern in einen metastabilen Zustand von 93,5 keV Anregungsenergie und $(44,3 \pm 0,2)$ sec Halbwertszeit. Die 93 keV-Strahlung ist zu 99% in der Elektronenhülle konvertiert. Die Zahl der Zerfallsprozesse des 6,7 h Cd ist also praktisch gleich der Zahl der Hüllenelektronen, ausgesandt vom 44 sec Ag^* -Folgeprodukt. Die relative Wahrscheinlichkeit λ von K -Einfang und Positronenemission kann somit direkt aus der relativen Anzahl der Konversions-Elektronen des 44 sec Ag^* und der Positronen des 6,7 h Cd bestimmt werden.

II. Das 6,7 h Cadmium.

Eine mit der Halbwertszeit von 6,7 h abklingende, chemisch dem Cd zugeordnete Aktivität ist durch Bestrahlung von Ag mit 3,8 MeV-Protonen zuerst von DELSASSO, RIDENOUR, SHERR und WHITE¹⁰)¹²) erzeugt worden. Silber besteht aus den zwei stabilen Isotopen Ag^{107} (52,5%) und Ag^{109} (47,5%); bei der beobachteten Kernumwandlung handelt es sich um den Prozess



DELSASSO, RIDENOUR, SHERR und WHITE konnten eine Röntgenstrahlung von der Härte der Ag-K-Strahlung sowie die Emission weicher negativer Elektronen, die als Konversionselektronen einer stark konvertierten γ -Strahlung von ca. 90 keV betrachtet wurden, nachweisen. Das $6,7 \text{ h Cd}^{107,109}$ geht durch K-Einfang wieder in das Ausgangsisotop $\text{Ag}^{107,109}$ über.

VALLEY und McCREARY¹³⁾ untersuchten das Spektrum der Konversionselektronen mit dem magnetischen Spektrographen. Die Photometerkurve der photographischen Platte zeigt drei Linien bei 66,4 keV, 89,6 keV und 91,5 keV, die als K , L_I und M_I -Konversionslinien einer 93 keV- γ -Strahlung zu betrachten sind. Die K - und die L_I -Linie sind von annähernd gleicher Intensität.

ALVAREZ, HELMHOLZ und NELSON¹⁴⁾, die das $6,7 \text{ h Cd}$ durch die Reaktion $\text{Ag}^{107,109} (d, 2n) \text{Cd}^{107,109}$ erzeugten, konnten nachweisen, dass die 93 keV- γ -Strahlung und die entsprechenden Elektronenlinien von einem angeregten metastabilen Niveau des stabilen $\text{Ag}^{107,109}$, das mit einer Halbwertszeit von $(40 \pm 2) \text{ sec}$ in den Grundzustand übergeht, ausgesandt werden. Der Einfang des K-Elektrons durch das $6,7 \text{ h Cd}$ führt also nicht direkt in den Grundzustand des Silbers, sondern in diesen metastabilen Zustand. Nach der Drehimpulstheorie der Kernisomerie entspricht der Halbwertszeit von 40 sec bei einer Anregungsenergie von 93 keV eine Drehimpulsdifferenz $\Delta l = 4$.

Die totale Konversionswahrscheinlichkeit der 93 keV-Strahlung wurde experimentell zu $\frac{N_e}{N_\gamma} = 100$ ($\alpha = 99\%$) bestimmt (HELMHOLZ¹⁵⁾); dies ist in Übereinstimmung mit dem theoretisch für elektrische 2^4 -Polstrahlung zu erwartenden Wert.

Ausser der 93 keV- γ -Strahlung wurde beim Zerfall des $6,7 \text{ h Cd}$ noch eine schwache, harte γ -Strahlung beobachtet. Eine Emission von Positronen konnte bisher nicht nachgewiesen werden (VALLEY und McCREARY¹³⁾).

Bei der Bestrahlung von Ag mit Protonen oder Deutonen (HELMHOLZ¹⁶⁾) entsteht noch eine weitere Aktivität von $(158 \pm 7) \text{ d}$ Halbwertszeit. Das 158 d Cd ist nicht isomer mit dem $6,7 \text{ h Cd}$ (H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER¹⁷⁾). Es wandelt sich durch K-Einfang (HELMHOLZ¹⁶⁾) in ein metastabiles Ag^* von $(40,5 \pm 0,7) \text{ sec}$ Halbwertszeit um.

Durch Protonenbombardement von Ag können nur radioaktive Cd Isotope der Massen 107 und 109 entstehen, da die (p, γ) Reaktion zu den stabilen Isotopen Cd^{108} und Cd^{110} führt. Die ein-

deutige Zuordnung der 6,7 h- und der 158 d-Aktivität zu den Massenzahlen 107 und 109 ist durch (p, n) und $(d, 2n)$ Prozesse nicht zu erreichen;

KONOPINSKI und DICKSON¹⁸⁾ ordneten die 44 sec Silberaktivität dem Ag^{107} und damit die 6,7 h-Aktivität dem Cd^{107} zu, da eine Halbwertszeit von 44 sec beim Ag^{109} mit der von diesen Autoren aufgedeckten empirischen Beziehung von Lebensdauer und Kernladungszahl innerhalb bestimmter Klassen von Kernen nicht im Einklang wäre. Ausnahmen von dieser Regel sind allerdings nicht sehr selten. Der K -Einfang des 158 d Cd führt nun aber auch zu einem angeregten isomeren Silber von annähernd gleicher Halbwertszeit (40,5 sec), so dass das Argument von KONOPINSKI und DICKSON gegenstandslos wird; denn sowohl Ag^{107} , als auch Ag^{109} besitzen metastabile, angeregte Zustände von etwa 40 sec Halbwertszeit.

Intensive 6,7 h Cd Strahlungsquellen wurden von uns durch zum Teil mehrstündige Bestrahlung von Silber mit 6,8 MeV Protonen im Cyclotron des Physikalischen Instituts der E.T.H. erzeugt. Die Intensität des Protonenstroms betrug ca. 20 μA . Nach der Bestrahlung wurde das Silber in HNO_3 gelöst, 2 mg Cd als Träger-substanz zugesetzt, das Silber als AgCl ausgefällt, daraufhin das Filtrat eingedampft, in 4%iger Salzsäure aufgenommen und das Cd in der Kälte durch Einleiten von H_2S als Sulfid gefällt. Da sich der Cd-Niederschlag infolge der geringen Menge, nur sehr schlecht filtrieren liess, wurde vor der Filtration zentrifugiert.

Die Messungen begannen einige Stunden nach Beendigung der Bestrahlungen um eventuell vorhandene kurze Halbwertszeiten, auf die nicht geachtet wurde, zerfallen zu lassen. Das Abklingen der Präparate, verfolgt durch Messung der Intensität sowohl der Röntgenstrahlung als auch der γ -Strahlung, erfolgte während längerer Zeit mit einer Halbwertszeit von 6,7 h. Die schwache 158 d-Aktivität machte sich, bei nicht zu langer Bestrahlungsdauer, erst nach Tagen bemerkbar.

III. Das Positronenspektrum des 6,7 h Cd.

Normalerweise geht das 6,7 h Cd durch K -Einfang in das 44 sec Ag^* über. Bisher war nur dieser K -Einfang bekannt; es zeigte sich aber, dass in einem sehr kleinen Bruchteil aller Zerfallsprozesse statt des K -Einfangs Positronenemission stattfindet. Das Abklingen der aufgefundenen e^+ -Aktivität erfolgt genau nach der 6,7 h-Periode, so dass sie keineswegs einer Verunreinigung zugeschrieben werden kann. Auch bleibt sie bei verschiedenen chemischen

Trennungen stets beim Cadmium. Fig. 1 zeigt das mit dem magnetischen Halbkreispektrographen (BRADT, HEINE und SCHERRER¹⁹⁾) gemessene Positronenspektrum.

Das aktive Präparat lag als CdS (2 mg) in Pulverform vor; es wurde mit verdünntem Zaponlack auf einen Präparatsträger aus Seidenpapier aufgeklebt. Die gemessenen Stosszahlen sind bezüglich Absorption in der das Spektrographen-Zählrohr abschliessenden 1,1 mg/cm² Cellophanfolie nach MARTIN und TOWNSEND²⁰⁾

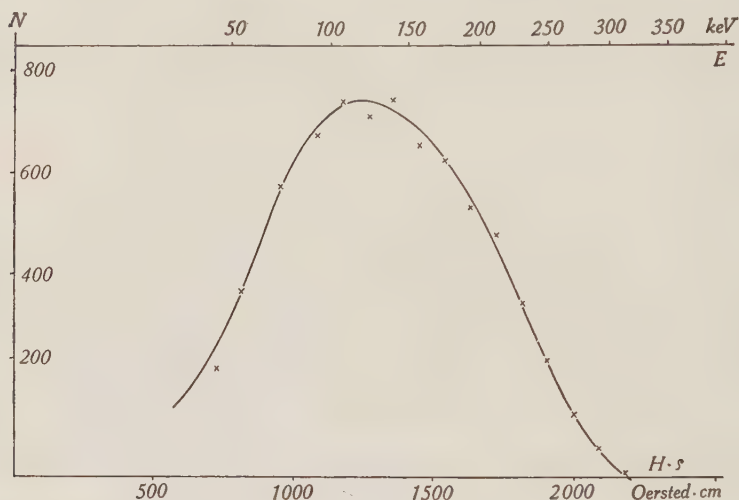


Fig. 1.

e^+ -Spektrum des 6,7 h Cd.

korrigiert. In Fig. 1 ist die durch $(H \varrho)$ dividierte, korrigierte Stosszahl in Funktion von $H \varrho$ aufgetragen.

Aus dem Fermi-Diagramm (Fig. 2) ergibt sich als obere Grenzenergie des 6,7 h Cd e^+ -Spektrums

$$E_{\max} = (0,32 \pm 0,01) \text{ MeV.}$$

Unterhalb von 130 keV weicht das gemessene Spektrum von der Fermi-Verteilung ab. Wahrscheinlich wird aber der relative Überschuss an langsamen Positronen nur durch Rückstreuung im Präparat vorgetäuscht.

Mit $E_{\max} = (0,32 \pm 0,01) \text{ MeV}$ berechnet sich die Schwellenenergie der Reaktion $\text{Ag}(p, n) \text{Cd}_{6,7 \text{ h}}$ zu:

$$Q = (m_n - m_H) c^2 + 2mc^2 + (0,32 \pm 0,01) + 0,0935 \text{ MeV}$$

$$Q = (2,19 \pm 0,01) \text{ MeV}$$

Dieser Wert ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem von DELSASSO, RIDENOUR, SHERR und WHITE¹⁰⁾ direkt gemessenen Wert $Q \sim 2,4$ MeV.

Das Vorhandensein eines primären Positronenspektrums von 0,32 MeV Maximalenergie erklärt auch den Verlauf der *Absorptions-*

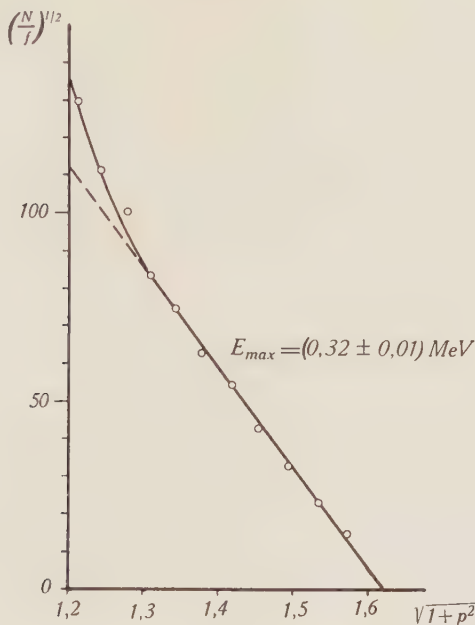


Fig. 2.

Fermi-Diagramm des e^+ -Spektrums des 6,7 h Cd.

$$E_{\max} = (0,32 \pm 0,01) \text{ MeV} = 0,62 \text{ mc}^2.$$

kurve der komplexen Strahlung des 6,7 h Cd für Absorberdicken zwischen 10 und 50 mg/cm² Al. Für diese Absorptionsmessungen wurde ein Zählrohr verwendet, dessen Fenster mit einer 8 μ Al-Folie verschlossen war; der Restabsorber, der zu den Abszissen der Fig. 3 noch zu addieren ist, betrug 2,9 mg/cm² (8 μ -Al + 0,5 cm Luft).

Kurve 1 (Fig. 3a) zeigt den Anfang der Absorptionskurve; die weiche Elektronenstrahlung mit einer Reichweite von ca. 11 mg/cm² (entspr. $E = 90 \pm 5$ keV) besteht aus den Konversionselektronen der 93 keV- γ -Linie des 44 sec Ag*. Hinter etwa (50—60) mg/cm² Al (*Kurve 2*, Fig. 3b und 3c) fällt die Absorptionskurve exponentiell mit $\frac{\mu}{\rho} = 2,54 \text{ cm}^2/\text{g}$, dem Absorptionskoeffizienten der Ag-K-Strah-

lung, ab. Der Verlauf der Kurve zwischen 10 mg/cm^2 und 50 mg/cm^2 Absorberdicke zeigt das Vorhandensein noch einer anderen Elektro-
nenstrahlung, bei der es sich, wie dies auch Absorptionsmessungen,

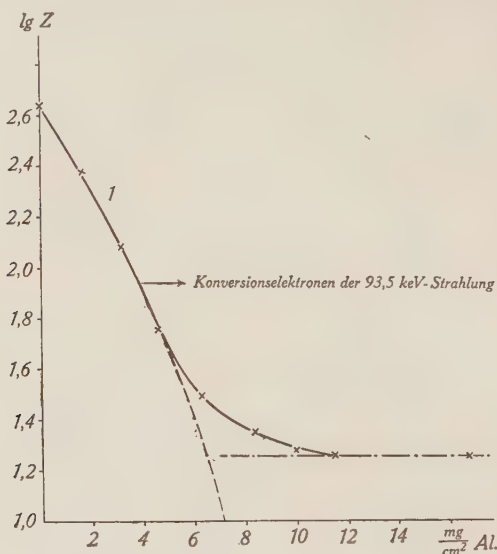


Fig. 3a.

Absorption der Strahlung des 6,7 h Cd.

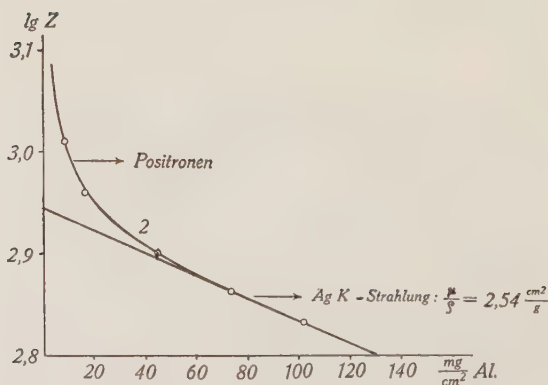


Fig. 3b.

Absorption der Strahlung des 6,7 h Cd.

bei denen sich Präparat und Zählrohr zwischen den Polen eines Magneten befanden, bestätigen, um Positronen handelt. Die Reich-

weite von (50—60) mg/cm² entspricht nach der Relation von FEATHER einer Energie von $\sim 0,4$ MeV.

Koinzidenzmessungen zeigen, dass die Positronenemission nicht mit der 0,846 MeV Kern- γ -Strahlung gekoppelt ist (keine (β^+ , γ)-Koinzidenzen).

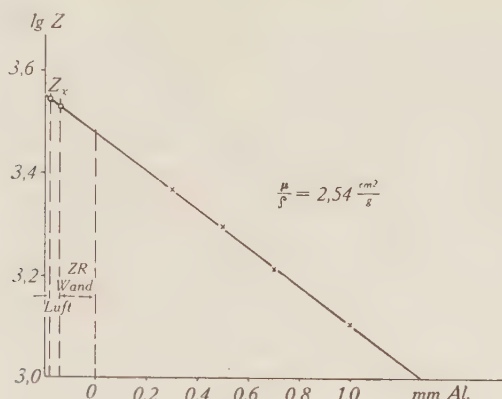


Fig. 3c.

Absorption der vom 6,7 h Cd ausgesandten Ag-K-Strahlung in Al.

Nach der Fermischen Theorie (FERMI²¹) ist der Zusammenhang zwischen Zerfallswahrscheinlichkeit λ_+ und Maximalenergie $W_0 \cdot mc^2$ gegeben durch:

$$\lambda_+ = \frac{M^2}{\tau_0} f(W_0, Z)$$

wobei

$$f(W_0, Z) = \frac{4}{\Gamma(3+2S)^2} \left(\frac{2R}{h/mc} \right)^{2S} \cdot \int_0^{p_0} e^{-\pi \frac{Z \alpha W}{p}} \left| \Gamma \left(1 + S + i \frac{Z \alpha W}{p} \right) \right|^2 p^{2+2S} (W - W_0)^2 dp$$

mit

$$W_0 = 1,62$$

und

$$\lambda_{+} = 8,97 \cdot 10^{-8}$$

ergibt sich:

$$\log_{10} \frac{|M|^2}{\tau_0} = -5,07.$$

Mit $\tau_0 = 1800$ sec somit

$$M = 0,125$$

Der β^+ -Zerfall des 6,7 h Cadmiums ist also ein *erlaubter* Übergang (siehe ГОН¹¹).

IV. Bestimmung der relativen Wahrscheinlichkeit λ von K -Einfang und e^+ -Emission.

Durch K -Einfang oder e^+ -Emission geht der 6,7 h $\text{Cd}^{107,109}$ -Kern in den metastabilen 44,3 sec $\text{Ag}^{107,109}$ -Kern über, der nach HELMHOLTZ¹⁵⁾ seinerseits in 99% aller Fälle durch Emission eines Hüllenelektrons und in nur 1% aller Fälle durch Emission eines 93,5 keV- γ -Quants in den Grundzustand übergeht (Fig. 8). Die Zahl der Konversionselektronen der Ag^* -93,5-keV-Linie ist praktisch gleich der Zahl der Zerfallsprozesse des 6,7 h Cd. Um die relative Wahrscheinlichkeit von K -Einfang und e^+ -Emission zu bestimmen, braucht demnach nur das Verhältnis der Zahl der von einem 6,7 h Cd Präparat emittierten Konversions-Elektronen zur Zahl der von ihm emittierten Positronen gemessen zu werden.

Das Spektrum der Konversionselektronen der 93,5 keV-Linie und das e^+ -Spektrum wurden zu diesem Zwecke im magnetischen Spektrographen mit einem Auflösungsvermögen $\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = 0,0098$ (Krümmungsradius $\varrho = 5$ cm, Breite des vor dem Zählrohr befindlichen Spalts $\Delta \varrho = 0,047$ cm) gemessen. Fig. 4 zeigt das *Spektrum der Konversions-Elektronen der 93,5 keV-Linie*, das zur Erreichung einer möglichst guten Auflösung der K -, L - und M -Linien zuerst mit einem verhältnismässig schwachen, dafür aber nur sehr wenig Trägersubstanz enthaltenden Präparat gemessen wurde. Das aktive CdS befand sich in sehr dünner Schicht auf einem 0,08 cm breiten Streifen Filterpapier. Aus Fig. 4 kann das Verhältnis der K -, L - und M -Konversionswahrscheinlichkeiten der 93,5 keV-Linie abgelesen werden:

$$\frac{N_L}{N_K} = 0,91 \pm 0,02, \quad \frac{N_M}{N_K} \sim 0,18$$

Der theoretische Wert des Verhältnisses der L - und K -Konversionswahrscheinlichkeiten für elektrische 2^4 -Polstrahlung ist nach HEBB und NELSON²²⁾:

$$\left(\frac{N_L}{N_K} \right)_{93,5 \text{ keV}}^{\text{theor.}} = 1,71.$$

el. 2^4 -Pol

Zur Bestimmung von λ fand ein sehr viel intensiveres, dafür etwas mehr Trägersubstanz enthaltendes Präparat Verwendung. Das CdS war mit einigen Tropfen HNO_3 auf einen dünnen Glimmerstreifen aufgebracht worden. Zuerst wurde das e^+ -Spektrum gemessen (vgl. Fig. 1) und ca. 23 h nachher das Spektrum der Konversionselektronen der 93,5 keV-Strahlung. Beide Spektren wur-

den, wie die Spektren der Figuren 1 und 4 bezüglich der Absorption in der Zählrohrfolie korrigiert. Das gemessene e^+ -Spektrum, das zwischen 150 keV und 320 keV genau durch die Fermifunktion wiedergegeben wird (Fig. 2), wurde für kleine Energien ($E < 150$

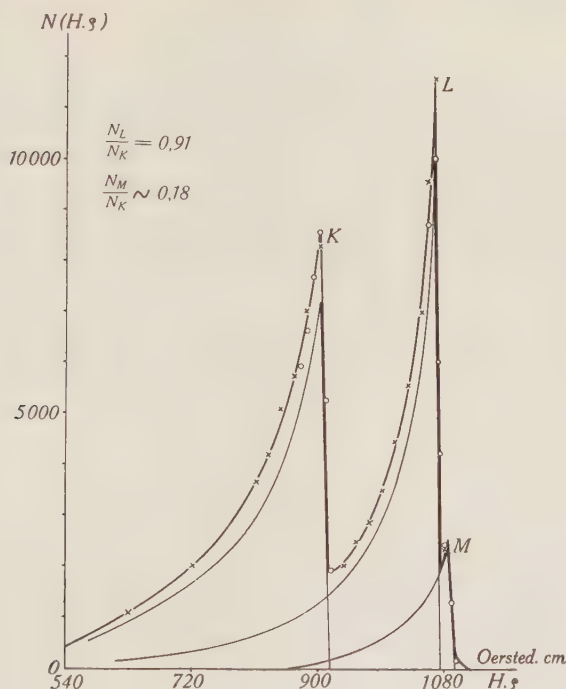


Fig. 4.

Konversionslinien der 93,5 keV-Linie des 44,3 sec Ag^* .

keV), wo sich die Rückstreuung störend bemerkbar machen dürfte, nach der Fermiverteilung

$$w(p) dp = e^{-\pi \frac{Z \alpha W}{p}} \left| \Gamma \left(1 + S + i \frac{Z \alpha W}{p} \right) \right|^2 p^{2+2S} (W - W_0)^2 \cdot dp$$

extrapoliert. Von der Fläche des Linienspektrums wurde der kleine Beitrag (6,3%) des der 158 d-Periode folgenden Linienspektrums, das zu einem späteren Zeitpunkt ausgemessen wurde, abgezogen. Als Verhältnis der so korrigierten Flächen des Spektrums der 93,5 keV-Konversionslinien und des Spektrums der Positronen, bezogen auf den gleichen Zeitpunkt, ergibt sich

$$\frac{F_{K+L+M}}{F_{e^+}} = 315 \pm 30$$

Der Fehler ist unter Berücksichtigung der Unsicherheitsfaktoren geschätzt. Dieser Wert, dividiert noch durch den Konversions-Koeffizienten $\alpha = 0,99$ der 93,5 keV-Strahlung ist gleich dem gesuchten Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von K -Einfang und e^+ -Emission:

$$\lambda = \frac{w_K}{w_+} = (320 \pm 30)$$

Vor dieser Messung sind noch weitere Vergleichsmessungen ausgeführt worden, bei denen aber das Linienspektrum der 93,5 keV-Strahlung und das e^+ -Spektrum mit verschiedenen Spektrographenspalten und verschiedenen Präparaten gemessen wurden. Die Intensität der Präparate wurde dabei durch Messung der Intensität ihrer Röntgenstrahlung verglichen, die relative Ausbeute mit den verschiedenen Spektrographenspalten mit einer UX -Quelle genau bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche, die infolge der notwendigen Umrechnungen mit etwas grösserer Unsicherheit als das angegebene Resultat behaftet sind, sind mit diesem in guter Übereinstimmung.

V. Vergleich mit der Theorie.

Auf Grund der *Fermischen Theorie des β -Zerfalls* ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von K -Einfang und e^+ -Emission von MÖLLER³⁾ berechnet worden. Wie für die Form des β -Spektrums so führen auch hier für erlaubte Übergänge alle fünf Kopplungsansätze der Fermischen Theorie zum gleichen Resultat; Abweichungen ergeben sich erst, wenn Linearkombinationen dieser Kopplungsansätze in Betracht gezogen werden (MERCIER⁵⁾). Nach MÖLLER ist:

$$\lambda = \frac{F_K}{F_+}$$

$$\text{mit: } F_K = \pi \Gamma(3 + 2S) \cdot (Z\alpha)^{3+2S} \cdot (W_0 + W_K)^2$$

$$F_+ = \int_0^{p_0} e^{-\pi \frac{Z\alpha W}{p}} \Gamma\left(1 + S + i \frac{Z\alpha W}{p}\right)^2 \cdot p^{2+2S} \cdot (W_0 - W)^2 dp$$

$$\left(S = \sqrt{1 - (Z\alpha)^2} - 1, \quad \alpha = \frac{1}{137} \right).$$

W = Energie des Elektrons,

$p = \sqrt{W^2 - 1}$ = Impuls des Elektrons in relativistischen Einheiten

Die numerische Auswertung dieser Formeln mit $Z = 47^*)$, $W_0 = 1,62$ ergibt:

$$\begin{aligned} F_K &= 1,720 \\ F_+ &= 5,023 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

und somit:

$$\lambda_F = 342$$

Zum Vergleich sei noch der Wert angeführt, der sich auf Grund des Ansatzes von KONOPINSKI-UHLENBECK ergibt:

$$\lambda_{KU} = 19800$$

Der Wert von λ ist also im Falle des 6,7 h Cd ($W_0 = 1,62$) in sehr empfindlicher Weise davon abhängig, ob der FERMISCHE oder der KONOPINSKI-UHLENBECKSCHE Ansatz gewählt wird. Der experimentelle Wert

$$\lambda^{\text{exp}} = (320 \pm 30)$$

ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem nach dem Fermischen Ansatz berechneten Wert.

VI. Die γ -Strahlung des 6,7 h Cd.

Neben der nicht konvertierten 93 keV- γ -Strahlung emittiert das 6,7 h Cd noch eine wesentlich härtere schwache γ -Strahlung, deren Energie von VALLEY und MCCREARY¹³⁾ zu 0,53 MeV, von HELMHOLZ¹⁵⁾ zu 0,70 MeV angegeben wird. Die Absorptionskurve der γ -Strahlung in Blei zeigt, dass diese harte γ -Strahlung komplex ist. Der Absorptionskoeffizient der intensiveren härteren Komponente wurde zu $\mu = (0,93 \pm 0,06) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt; er entspricht nach GENTNER²⁴⁾ einer Energie von $(0,83 \pm 0,05) \text{ MeV}$. Daneben ist nach Ausweis der Absorptionskurve noch eine weichere Komponente von ca. 0,5 MeV Energie vorhanden.

a) Die 0,846 MeV-Kern- γ -Strahlung.

Die Energie der härteren Komponente der 6,7 h Cd- γ -Strahlung wurde noch auf eine andere Weise, durch Messung der Reichweite der aus einer Aluminium-Platte ausgelösten Comptonelektronen nach der Methode von BOTHE bestimmt (Fig. 5). Die Messung ergibt $R = (1,25 \pm 0,05) \text{ mm Al}$, entsprechend, nach CURRAN, DEE und PETRŽILKA²⁵⁾, einer Energie von $(0,80 \pm 0,05) \text{ MeV}$.

*) Die exakte numerische Auswertung der Formeln ist wesentlich. Wird etwa bei der Berechnung von F_+ der Einfluss des Coulombfelds vernachlässigt, so ergibt sich für λ ein viel zu kleiner Wert: $\lambda = 38$. Der Betrag der komplexen F -Funktion wurde mit Hilfe der von NORDHEIM und JOST²³⁾ angegebenen Formeln berechnet.

Der genaue Energiewert konnte durch die Auffindung einer äusserst schwachen Elektronenlinie bei $H_0 = 4100$ Oersted \cdot cm ($0,820 \pm$

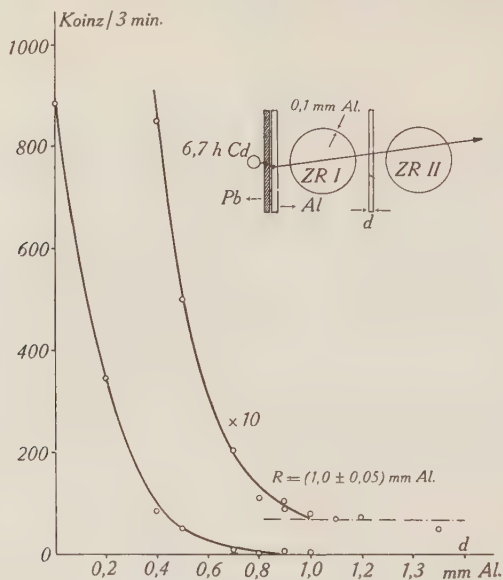


Fig. 5.

Absorption der Sekundärelektronen der $6,7 \text{ h Cd}$ - γ -Strahlung.

$0,010$) MeV) mit dem magnetischen Spektrographen ermittelt werden (Fig. 6). Sie ist offenbar als die K -Konversionslinie einer $0,846$

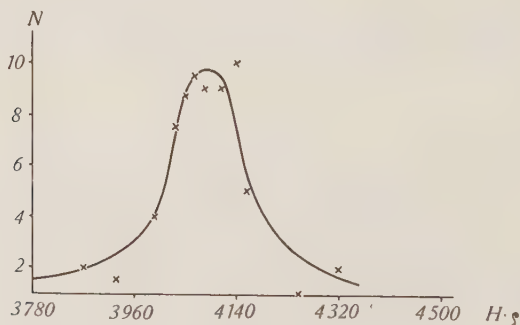


Fig. 6.

Konversionslinie der $0,846 \text{ MeV}$ - γ -Strahlung des $6,7 \text{ h Cd}$.

MeV- γ -Linie anzusehen: der Konversionskoeffizient ist von der Grössenordnung 10^{-3} .

b) Die 0,510 MeV-Annihilationsstrahlung.

VALLEY und McCREARY haben durch (γ, γ) -Koinzidenzmessungen auf bekannte Weise zu entscheiden versucht, ob es sich bei der von ihnen beobachteten γ -Strahlung um Annihilationsstrahlung handelt; ihre Messungen liessen nicht auf deren Vorhandensein schliessen.

Wir haben (γ, γ) -Koinzidenzmessungen in den beiden Anordnungen A und B von Fig. 7 ausgeführt, unter Verwendung von

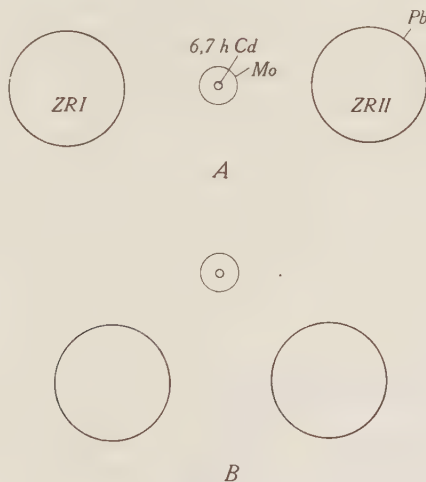


Fig. 7.

Anordnungen von Präparat und Zählrohren zum Nachweis der Vernichtungsstrahlung.

Zählrohren mit 1 mm dicker Bleikathode, die für Annihilationsstrahlung eine 3,4mal grössere Empfindlichkeit besitzen als Messingzählrohre. Das 6,7 h Cd war zur Abschirmung der Ag-Röntgenstrahlung von einem 0,32 mm Mo-Blech umhüllt. Zum Vergleich wurden in derselben Anordnung auch (γ, γ) -Koinzidenzmessungen mit einem Präparat ausgeführt, das sicher keine andere γ -Strahlung als Annihilationsstrahlung emittiert (C^{11} hergestellt durch Protonenbombardement von Boroxyd).

In Tabelle 1 sind die Resultate der Messungen wiedergegeben. Alle Daten sind bezüglich des Nulleffekts und des zeitlichen Abklingens der Radioaktivität korrigiert. Das Auflösungsvermögen der Koinzidenzmischung betrug $2 \cdot 10^{-7}$ sec. Die angegebenen Einzelstosszahlen Z sind die Mittelwerte der um höchstens 8% differierenden Einzelstosszahlen der beiden Zählrohre.

Aus dem Vergleich der ersten beiden Zeilen ist ersichtlich, dass ein erheblicher Bruchteil der harten 6,7 h Cd- γ -Strahlung Vernichtungsstrahlung ist. Das zeitliche Abklingen der Koinzidenzhäufigkeit mit der Cd-Quelle in der Anordnung A folgt der 6,7 h Halbwertszeit.

Tabelle 1.

		Koinz./min.	Z/min.	$R = \frac{K}{Z}$
6,7 h Cd	A	$4,83 \pm 0,30$	1810	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
6,7 h Cd	B	$0,22 \pm 0,11$	1510	$(0,15 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$
C ¹¹	A	$41,3 \pm 1,2$	8310	$(4,96 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$

Der Vergleich von Zeile 1 und Zeile 3 der Tabelle 1 bestätigt, dass neben der Annihilationsstrahlung noch eine Kern- γ -Strahlung vorhanden ist; es ist dies offenbar die 0,846 MeV- γ -Strahlung des 6,7 h Cd. Das *Intensitätsverhältnis der Vernichtungsstrahlung und der 0,846 MeV-Kern- γ -Strahlung beim 6,7 h Cd* lässt sich auf einfache Weise aus dem Verhältnis der Koinzidenzraten $R_{\text{Cd 6,7 h}}$ und $R_{\text{C}^{11}}$ berechnen:

N_+ : sei die Zahl der Zerfallsprozesse unter e^+ -Emission pro sec.

N_q : die Zahl der Zerfallsprozesse pro sec unter Emission eines 0,846 MeV- γ -Quants.

α : der relative Raumwinkel, aufgespannt von Quelle und Zählrohr.

ε_q : die Zählrohrsensibilität für 0,846 MeV- γ -Strahlung.

ε_v : die Zählrohrsensibilität für 0,510 MeV- γ -Strahlung.

d : die effektive Wandstärke des Zählrohrs.

$$\text{Dann ist: } Z = 2 N_+ \alpha \cdot \varepsilon_v \cdot e^{-\mu_v d} + N_q \alpha \varepsilon_q e^{-\mu_q d}$$

$$K = 2 N_+ \alpha \varepsilon_v^2 \cdot e^{-2 \mu_v d}$$

Also:

$$R = \frac{K}{Z} = \frac{\varepsilon_v \cdot e^{-\mu_v d}}{1 + \frac{N_q}{2 N_+} \left(\frac{\varepsilon_q}{\varepsilon} \right) \cdot e^{-(\mu_q - \mu_v) d}}$$

Der Zähler des Quotienten ist aber die Koinzidenzrate für reine Vernichtungsstrahlung, also gerade gleich $R_{\text{C}^{11}}$.

Damit wird:

$$\frac{N_q}{2 N_+} = \left(\frac{R_{\text{C}^{11}}}{R_{\text{Cd 6,7 h}}} - 1 \right) \left(\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_q} \right) \cdot e^{-(\mu_v - \mu_q) d}.$$

Nach Tabelle 1 ist: $\varepsilon_v e^{-\mu_v d} = R_{\text{C}^{11}} = 4,96 \cdot 10^{-3}$. Der Wert von $\varepsilon_q \cdot e^{-\mu_q d}$ ist durch (β, γ) Koinzidenzmessungen mit den gleichen Zählrohren für die 0,80 MeV- γ -Strahlung des UZ bestimmt worden. Da die

Quantenenergie der $U\bar{Z}$ - γ -Strahlung fast gleich gross ist wie diejenige der γ -Strahlung des 6,7 h Cd, verwenden wir diesen Wert: $\varepsilon_q \cdot e^{-\mu_q d} = 4,6 \cdot 10^{-3}$.

Damit ergibt sich: $\frac{N_q}{2N_+} = 0,65 \pm 0,10$.

Die absolute Intensität der 0,846 MeV- γ -Strahlung ist also

$$N_q = 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 = 4,2 \cdot 10^{-3}.$$

VII. Niveauschema.

Die Resultate der bisherigen Untersuchungen sind im Niveauschema der Fig. 8 zusammengefasst. Die Energieskala links gibt die Differenz der Atomenergien an. Beim normalen K -Einfang (1)

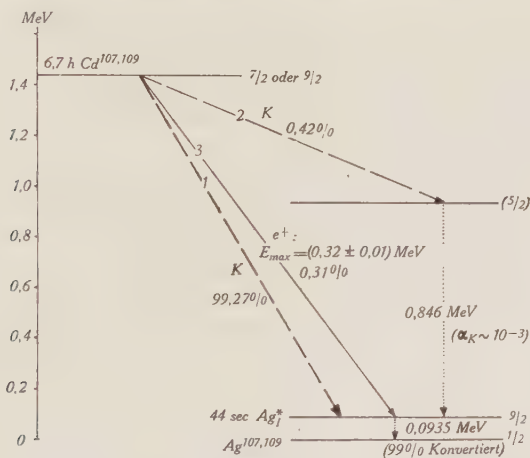


Fig. 8.

Termschema zum Zerfall des 6,7 h Cd.

(erlaubter Übergang), durch den 99,27% aller Umwandlungen vollzogen werden, wird eine Neutrinolinie von

$$E = E_{\max} + 2mc^2 - E_K = 1,31 \text{ MeV}$$

emittiert. Wäre der seltene K -Einfang (2), der zum 0,939 MeV-Niveau führt, ebenfalls erlaubt, so sollten sich nach der *Fermischen* Theorie die Wahrscheinlichkeiten der beiden K -Einfangprozesse (2) und (1) verhalten wie die Quadrate der Neutrinoenergien, d. h. wie $(0,46/1,31)^2 = 0,12$. In Wirklichkeit ist das Verhältnis aber gleich 0,0042. Der seltene K -Einfang (2) ist also als einfach verboten zu betrachten.

Wir danken Herrn Dr. E. Jacobi, der die chemischen Trennungen ausgeführt hat und der G.T.P., welche diese Arbeit finanziell unterstützte.

Physikalisches Institut der E.T.H. Zürich.

Literaturverzeichnis.

- 1) L. W. ALVAREZ, Phys. Rev. **54**, 486, 1938.
 - 2) M. YUKAWA und SAKATA, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **18**, 128, 1936.
 - 3) C. MÖLLER, Phys. Zeitschr. der S.U. **11**, 9, 1937.
 - 4) G. E. UHLENBECK und H. KUIPER, Physica **4**, 601, 1937.
 - 5) A. MERCIER, Nature **139**, 797, 1937.
 - 6) S. W. BARNES und G. E. VALLEY, Phys. Rev. **53**, 946, 1938.
 - 7) J. J. LIVINGOOD und G. T. SEABORG, Phys. Rev. **55**, 457, 1939.
 - 8) Y. WATASE, J. ITOH und E. TAKEDA, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **22**, 90, 1940.
 - 9) H. WATKE, E. J. WILLIAMS und G. R. EVANS, Proc. Roy. Soc. **171**, 360, 1939.
 - 10) L. A. DELSASSO, L. N. RIDENOUR, M. G. WHITE und R. SHERR, Phys. Rev. **55**, 113, 1939.
 - 11) J. ITOH, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **22**, 531, 1940.
 - 12) L. A. DELSASSO, L. N. RIDENOUR, M. G. WHITE und R. SHERR, Phys. Rev. **53**, 770, 1938.
 - 13) G. E. VALLEY und R. L. MCCREARY, Phys. Rev. **56**, 867, 1939.
 - 14) L. W. ALVAREZ, A. C. HELMHOLZ und E. NELSON, Phys. Rev. **57**, 660, 1940.
 - 15) A. C. HELMHOLZ, Phys. Rev. **60**, 415, 1941.
 - 16) A. C. HELMHOLZ, Phys. Rev. **60**, 160, 1941.
 - 17) H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta **18**, 256, 1945.
 - 18) E. J. KONOPINSKI und G. DICKSON, Phys. Rev. **58**, 985, 1940.
 - 19) H. BRADT, H. G. HEINE und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta **16**, 455, 1943.
 - 20) A. A. TOWNSEND und L. H. MARTIN, Proc. Roy. Soc. **170**, 190, 1939.
 - 21) E. FERMI, Zeitschr. f. Phys. **88**, 161, 1934.
 - 22) M. H. HEBB und E. NELSON, Phys. Rev. **58**, 486, 1940.
 - 23) L. W. NORDHEIM und F. L. JOST, Phys. Rev. **51**, 942, 1937.
 - 24) W. GENTNER, Journ. de Phys. **6**, 274, 1935.
 - 25) P. J. DEE, S. C. CURRAN und V. PETRŽILKA, Proc. Roy. Soc. **169**⁹ 269, 1939
-

Über die Kristallisation dünner Antimonschichten

von W. Lotmar.

(14. VI. 1945.)

1. Einleitung.

Von verschiedenen Autoren wurde an dünnen, im Hochvakuum aufgedampften Antimonschichten gefunden, dass diese unter geeigneten Bedingungen zunächst amorph erhalten werden, sich aber dann spontan in die hexagonal kristallisierte Form umwandeln¹⁾. Die letztere Form besitzt das stärkere Absorptions- und Reflexionsvermögen und kann ausserdem durch ihre in der Durchsicht bläuliche Farbe von der braunen amorphen Modifikation unterschieden werden. Die Umwandlung geht derart vor sich, dass die kristallinen Bereiche von ihren Keimstellen aus kreisförmig wachsen, bis die ganze Schicht umgewandelt ist, wonach sie wie vor der Umwandlung keinerlei Struktur mehr zeigt.

Es wurde dabei beobachtet, dass die Kristallisation nur in Schichten von einer gewissen Mindestdicke vor sich geht, und dass bei ungleichmässig dicker Schicht die Kristallisation bei dieser Dicke mit scharfer Grenze zum Stillstand kommt. Die amorphe oder kristalline Struktur der Schichten wurde dabei durch Elektroneninterferenzen festgestellt.

Antimonschichten wurden auch mehrfach im Elektronenmikroskop untersucht, wobei sich eine Feinstruktur in der Grössenordnung einiger hundert Ångström zeigte.²⁾

Bei eigenen Untersuchungen an solchen Schichten wurde nun polarisationsoptisch eine an Einzelheiten reiche Grobstruktur festgestellt, deren Natur aufzuklären war. Es wurden daher von solchen Schichten neuerdings Elektronenbeugungsbilder hergestellt.

Ausserdem wurden Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Umwandlung sowie das Auftreten der Umwandlungsgrenze angestellt, worüber im folgenden berichtet werden soll.

¹⁾ H. MURMANN, Z. f. Physik **54**, 741 (1929). — R. BOWLING-BARNES und M. CZERNY, Phys. Rev. **38**, 338 (1931). — C. F. VEENEMANS, Arch. néerl. sc. ex. nat. **14**, 84 (1933). — J. A. PRINS, Nature **131**, 760 (1933). — G. HASS, Naturw. **25**, 232 (1937); Ann. d. Physik **31**, 245 (1938). — J. E. RUEDY, Phys. Rev. **59**, 926 (1941).

²⁾ E. RUSKA, Wiss. Veröff. Siemenswerke, Werkstoffsonderheft 1940, S. 372. — J. E. RUEDY, l. c. — G. HASS, Koll. Z. **100**, 230 (1942).

2. Herstellung der Schichten.

Das Antimon wurde aus einem elektrisch geheizten Wolfram-Schiffchen auf den Träger gedampft, dessen Abstand von der Quelle 5 cm betrug. Die Anordnung befand sich unter einer Glasglocke mit Gummiringdichtung, welche durch eine Molekularpumpe nach HOLWECK¹⁾ ohne Anwendung von Kühlfallen auf Hochvakuum gebracht wurde. Beim Lufteinlassen konnte der Luftstrahl das Präparat nicht direkt treffen. Als Träger dienten Mikroskop-Objektträger für die optischen Versuche, Zaponlackfolien auf Kupferdrahtnetzen für die Elektronenbeugungsaufnahmen. Die Aufdampfzeit wurde kurz bemessen, etwa zwischen 10 und 30 Sekunden. Bei langsamem Aufdampfen verlaufen die Erscheinungen etwas anders als bei raschem (siehe unter 4c).

Bei dem gewählten Abstand von der Quelle entstehen auf einem Träger von 8 cm Länge Schichten, deren Dicke am Rand etwa 25% von der Dicke in der Mitte beträgt. Eine solche Verteilung war für die vorliegenden Untersuchungen erwünscht. Alle Schichten waren, dem verfolgten Zweck entsprechend, noch durchsichtig.

3. Keimzahl.

Bei der beschriebenen Arbeitsweise treten je nach der Dicke der Schicht in etwa 5—30 Sek. nach Beendigung des Aufdampfens die ersten mit Lupe sichtbaren Kristallkeime auf. Die Keimzahl hängt von verschiedenen Umständen ab:

a) *Beschaffenheit des Trägers.* Bei Glasunterlage spielt die Art der Reinigung eine grosse Rolle. Auf Objektträgern, welche mit Chromschwefelsäure gereinigt sind, ist die Keimzahl sehr gross, sodass ein feinkristallines Gefüge entsteht. Die Schicht ist wegen der kurzen benötigten Zeit oft schon nahezu auskristallisiert, wenn sie aus der Aufdampfapparatur genommen wird.

Kleine Keimzahlen erhält man auf Glas, welches nur mit Alkohol und Baumwolltuch abgerieben ist, also meist eine dünne Fettschicht trägt. Das gleiche Ergebnis erhält man auch, wenn absichtlich eine dickere Fett- oder Vaselineschicht auf das Glas gebracht wird. Auf Zaponlackfolien ist die Keimzahl ebenfalls klein.

b) *Quelle.* Die Keimzahl hängt auch von der Reinheit des Antimons sowie des Wolframschiffchens ab. Leichtes Anoxydieren des Antimons oder des Wolframs durch kurzes Erhitzen an der Luft kann die Keimzahl verändern, doch wurden hier keine eindeutigen Zusammenhänge gefunden.

¹⁾ Konstruktion TRÜB, TÄUBER & Co., Zürich.

c) *Mechanische Reizung.* Die Keimzahl kann sehr stark erhöht werden durch Anblasen des frischen Präparates mit einem Luftstrom. Vermutlich wirken die mitgerissenen Staubteilchen als Keimerzeuger. Das gleiche Resultat lässt sich auch dadurch erzielen, dass die frische Schicht einer Glimmentladung ausgesetzt wird. Die Umwandlung ist dann in wenigen Sekunden beendet und die Struktur ziemlich mikrokristallin. Dagegen hat das Vorhandensein eines elektrischen Feldes von einigen 1000 Volt im Verdampfungsraum während des Aufdampfens keinen Einfluss auf die Keimzahl, solange das Vakuum hoch genug ist, um keine Gasentladung zu gestatten.

Eine Reihe von dicht nebeneinander liegenden Keimen kann durch Ziehen eines Striches mit einer Nadel erzeugt werden. In Fig. 1 ist neben einer Anzahl spontaner Keime, welche zu Kreisen aus-

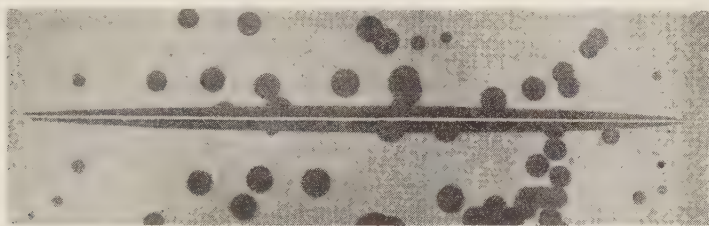


Fig. 1.

2,7 x

wachsen, eine auf solche Art künstlich erzeugte Kristallisationsfigur zu sehen. (Näheres hierzu in Abschnitt 4.)

Aus den eben besprochenen Gründen wurde die oben erwähnte Massnahme getroffen, dass beim Lufteinlassen der Strahl das Präparat nicht direkt treffen konnte.

Das Auftreten der spontanen Keime lässt sich jedenfalls nicht nur auf mechanische Reizung durch vom Luftstrom mitgeführte Staubteilchen zurückführen, da die Präparate auch ohne Luftzulass Keime bilden. Die Keimzahl scheint bei gedämpftem Lufteinlass nicht höher als die spontane zu sein. Unter günstigen Umständen lassen sich manchmal Präparate gewinnen, welche nach dem Herausnehmen aus der Apparatur nur etwa 10—30 spontane Keime auf einer bedampften Fläche von 5 cm Durchmesser zeigen. Diese Keime wachsen dann entsprechend zu Kreisen von Zentimetergrösse an.

d) *Schichtdicke.* Die Keimdichte (spontane Keimzahl pro Flächeneinheit) steigt im allgemeinen mit der Schichtdicke, sodass die Präparate in der Mitte eine höhere Keimdichte aufweisen. Es wurden jedoch hierüber keine quantitativen Versuche ausgeführt.

Verschiedenen Autoren ist es übrigens gelungen, Schichten zu erhalten, welche auch bei beträchtlicher Überschreitung der eingangs erwähnten Mindestdicke nicht oder nur gelegentlich kristallisierten. VEENEMANS¹⁾ erhielt solche Schichten durch Aufdampfen, KRAMER²⁾ durch Kathodenzerstäubung bei tiefer Temperatur. Auch das elektrolytisch niedergeschlagene sogenannte explosible Antimon, welches ebenfalls amorph ist³⁾, kristallisiert nur nach mechanischer Reizung. Von dem letzteren ist bekannt, dass es Einschlüsse von Antimonchlorid enthält, welche also offenbar hemmend auf die Keimbildung wirken. Dieselbe Wirkung hat nach MURMANN⁴⁾ die Anwesenheit von Quecksilberdampf im Verdampfungsraum. Bei den Schichten von KRAMER sind daher vielleicht Gaseinschlüsse die Ursache für deren Verhalten. VEENEMANS stellte seine Schichten durch schrittweises Aufdampfen her, wobei jedesmal zwecks Neubeladung der Quelle Luft eingelassen wurde. Hierbei ist aber anzunehmen, dass sich die Antimonoberfläche leicht oxydierte, sodass seine Präparate aus mehreren dünnen, durch Oxyd getrennten Metallschichten bestanden. Dies hat zwar wenig Einfluss auf die Absorptionsmessung, erklärt aber, weshalb sich die Präparate meist nicht umwandelten.

4. Umwandlung.

a) *Geschwindigkeit.* Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit (WG) der Kristallisation scheint von der Art der Unterlage unabhängig zu sein. Insbesondere sind die Wachstumsfiguren auch auf einer frischen Spaltfläche eines Gipskristalls kreisförmig (keine Abhängigkeit von der Richtung).

Dagegen ist die WG stark von der Temperatur abhängig, was schon von verschiedenen Autoren beobachtet wurde. Während sie bei Zimmertemperatur in der Grössenordnung von $\frac{1}{100}$ mm/sec liegt, beträgt sie bei 100° C einige mm/sec. Durch Erwärmen werden jedoch keine neuen Keime erzeugt.

Die WG ist von der Schichtdicke abhängig. Der Zusammenhang wurde für Zimmertemperatur in folgender Weise bestimmt: Auf einer frischen Schicht auf Glasunterlage, welche nur eine geringe Zahl spontaner Keime aufwies, wurde mit Nadel und Lineal rasch ein Strich gezogen. Die entstehende Wachstumsfigur (Fig. 1) wurde nach genau bestimmter Zeit (rund 2 Min.) photo-

¹⁾ Arch. néerl. **14**, 84 (1933).

²⁾ Ann. d. Physik **19**, 37 (1934).

³⁾ H. HENDUS, Z. f. Physik **119**, 265 (1942).

⁴⁾ l. c.

graphiert. Hierauf wurde die Schicht auswachsen gelassen und dann die relative Schichtdicke längs des Striches photometrisch bestimmt, andererseits die Photographie der Wachstumsfigur vergrößert und ausgemessen.

Der gefundene Zusammenhang ist in Fig. 2 wiedergegeben. Von der Umwandlungsgrenze an findet sich eine nahezu lineare Zunahme der WG mit der Dicke.

Die photometrisch bestimmten relativen Dicken sind dabei auf Grund der erwähnten Arbeit von VEENEMANS in absolute Dicken umgerechnet. Dieser hat den Zusammenhang zwischen Ab-

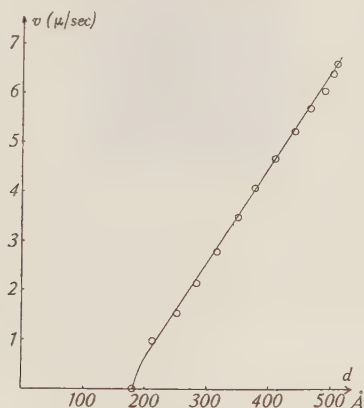


Fig. 2.

Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Schichtdicke.

sorption und gravimetrisch bestimmter Schichtdicke für die amorphe Modifikation angegeben. Der Anschluss wurde mit Hilfe einer Durchlässigkeitsmessung im roten Licht in der Nähe der Umwandlungsgrenze hergestellt. Die Durchlässigkeit der amorphen Modifikation betrug dort 43%, was nach VEENEMANS einer Schichtdicke von 180 Å entspricht.

Bei Schichten, welche dicker als etwa 450 Å sind, zeigt sich, dass die spontan entstandenen Wachstumsfiguren nicht mehr kreisförmig sind, die WG also uneinheitlich wird. Näheres hierzu siehe in Abschnitt 5.

b) Umwandlungsgrenze. Das Auftreten einer scharfen Grenze bei Zimmertemperatur wurde von mehreren Autoren beobachtet. MURMANN fand, dass die Grenze unter dem Mikroskop eine dendritische Feinstruktur zeigt, und schloss daraus bereits auf die Kristallinität der blauen Modifikation.

Versuche ergaben, dass die Grenze unscharf wird, wenn das Präparat 15 Min. bei 100° C gehalten wird. Der Übergang von Blau nach Braun findet dann kontinuierlich statt, wenn auch in einer noch merklichen Stufe. Diese verbreitert sich bei längerem Erwärmen und behält dieses Aussehen auch nach dem Wiederabkühlen.

Die Ausbildung einer relativ scharfen Grenze findet bemerkenswerterweise auch noch bei recht kleinen Dickengradienten statt. In Fig. 3 ist die vergrößerte Kontaktkopie eines fertig umgewan-

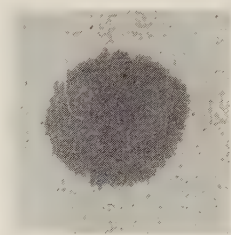


Fig. 3. 3 x

delten Präparates wiedergegeben, bei welchem der Abstand des Trägers von der Quelle 46 mm und der Durchmesser der umgewandelten Zone 6,5 mm betrug. Fig. 4 gibt die Photometerkurve dieses Präparates längs eines Durchmessers der Umwandlungszone wieder.



Fig. 4.

Ordinate: Absorption der Schicht.

Aus dem Gradienten der Kurve lässt sich nun der Dickengradient an der Grenze bestimmen, und zwar mit Hilfe der Messungen von VEENEMANS in absolutem Mass. Es ergibt sich, dass dieser Gradient im vorliegenden Fall nur rund 2 Å pro Millimeter beträgt. Nun ist aber die Umwandlungsgrenze nach Fig. 3 mindestens mit einer Schärfe von 1 mm definiert, sodass also die Schichtdicke, bei welcher die Kristallisation zum Stillstand kommt, auf einen Netzebenenabstand genau eingehalten wird! Es sei hier

noch ergänzend angegeben, dass der oben berechneten Grenzschiehtdicke von 180 Å eine Anzahl von 96 Netzebenen in der c-Richtung entspricht (mittlerer Abstand im Antimon 1,88 Å).

In denjenigen Teilen der Präparate, deren Dicke kleiner als die kritische ist, wird übrigens auch durch mechanische oder elektrische Reizung keine Kristallisation angeregt.

c) *Helle Flecke*. Von BOWLING-BARNES und CZERNY¹⁾ wurde zuerst beobachtet, dass bei langsamem Aufdampfen auf einen Träger von Zimmertemperatur eine neue Erscheinung auftritt: In der Mitte der bereits zu einiger Grösse angewachsenen Kristallkeime treten Flecke auf, die in der Durchsicht hell, in Reflexion dunkel sind. Es sei hierzu ergänzend mitgeteilt, dass nach eigenen Versuchen die Grösse der Flecke von der Aufdampfgeschwindigkeit abhängt, und zwar ist ihr Durchmesser desto grösser, je geringer diese ist. Die Grenzen dieser Flecke sind unscharf (Halo-artig). Die Flecke werden auch beobachtet, wenn auf ein Präparat, welches man nach dem ersten Aufdampfen im Vakuum vollständig hat auskristallisieren lassen, weiter aufgedampft wird. Auch hier bilden sich die Flecke an allen Stellen, wo bei der ersten Kristallisation spontane Keime auftraten. (Siehe hierzu Abschnitt 5.) BOWLING-BARNES und CZERNY vermuteten, dass es sich hier um eine weitere Modifikation des Antimons handelt.

Auf den von verschiedenen Autoren hergestellten Elektronenbeugungsaufnahmen ist allerdings nirgends eine Andeutung einer solchen weiteren (kristallisierten) Modifikation zu erkennen. Auch die im Abschnitt 5 mitgeteilten Ergebnisse liefern keinen Anhaltspunkt dafür. Es wäre denkbar, dass es sich dabei um Dickenunterschiede handelt, dadurch entstanden, dass im Mittelpunkt der Keime die Anlagerungswahrscheinlichkeit für neu auftreffende Moleküle geringer ist, sodass diese nach weiter aussen abwandern²⁾. Die kristallographisch ausgezeichnete Natur der Keimzentren geht jedenfalls aus den im 5. und 7. Abschnitt mitgeteilten Ergebnissen recht deutlich hervor.

d) *Theoretisches*. Es soll hier ein qualitativer Erklärungsversuch dafür gemacht werden, dass die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Schichtdicke abnimmt und (wenigstens für Zimmertemperatur) bei einer gewissen kritischen Schichtdicke zu null wird.

Analoge Erscheinungen wurden bei vielen Substanzen in dünner Schicht festgestellt, jedoch meist nicht derart ausgeprägt³⁾. Die Kristallisation amorpher

¹⁾ l. c.

²⁾ Vgl. hierzu z. B. E. N. DA C. ANDRADE, Transact. Farad. Soc. **31**, 1137 (1935).

³⁾ F. KIRCHNER, Z. f. Physik **76**, 576 (1932).

Schichten erfolgt desto leichter, je grösser die Schichtdicke und je höher die Temperatur ist. Dieselbe Feststellung wurde auch für die Modifikationsumwandlung von Rubidiumchlorid vom raumzentrierten in das flächenzentrierte Gitter gemacht¹⁾. Bei Gold wurde gefunden, dass bei Zimmertemperatur eine kritische Schichtdicke von 50 Å vorhanden ist, unterhalb welcher keine Kristallisation stattfindet²⁾.

Dass das Auftreten einer scharfen Grenze keinem echten Gleichgewicht, sondern einem metastabilen Zustand entspricht, geht daraus hervor, dass sich die Grenze bei Temperaturerhöhung irreversibel verschiebt. Es handelt sich demnach um einen Zustand, bei welchem sich ein treibender und ein hemmender Einfluss die Waage halten. Als letzterer ist der Widerstand der amorphen Modifikation gegen eine Umlagerung anzusehen, welcher beim Antimon noch speziell als die für die Aufspaltung der Moleküle aufzuwendende Arbeit angesprochen werden kann.

Der treibende Einfluss andererseits ist die bei der Kristallisation freiwerdende Energie, welche nach Messungen am elektrolytisch hergestellten explosiblen Antimon 20 cal/g beträgt³⁾.

Es ist anzunehmen, dass bei einer Schichtdicke von 180 Å der Widerstand gegen Molekümlagerungen noch keine Schichtdickenabhängigkeit aufweist. Eine solche muss daher offenbar für den treibenden Faktor, die Kristallisationswärme, bestehen.

Eine Abhängigkeit der Anlagerungsenergie von der Schichtdicke ist zu erwarten, wenn angenommen wird, dass die Wachstumsfront nicht eben, sondern infolge von Oberflächenkräften gekrümmt ist (Fig. 5).

Nach den von KOSSEL, VOLMER und STRANSKI entwickelten Vorstellungen⁴⁾ ist die Anlagerungsenergie eines Bausteins auf einer konvex gekrümmten Oberfläche geringer als auf einer ebenen Fläche, was auch in der bekannten Beziehung

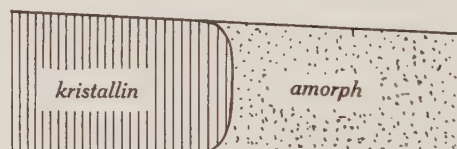


Fig. 5.

zwischen Tropfengrösse und Gleichgewichtsdampfdruck von Thomson zum Ausdruck kommt. Dieser Zusammenhang ist massgebend für die Keimbildungswahrscheinlichkeit in übersättigten Lösungen⁵⁾ und Dämpfen. Bei diesen in reversiblen Gleichgewicht stehenden Systemen kann die kritische Teilchengrösse zu etwa 10–20 Å abgeschätzt werden, also um einen Faktor 10 kleiner als bei den hier untersuchten Schichten. Dieser Unterschied der Grössenordnung scheint zunächst dagegen zu sprechen, dass die Schichtdickenabhängigkeit hier mit Kapillarkräften zusammenhängt.

Es ist aber eben zu berücksichtigen, dass man es im vorliegenden Fall nicht mit einem reversiblen Gleichgewicht zu tun hat, sondern mit einem Differenz-

¹⁾ G. WAGNER und L. LIPPERT, Z. phys. Chem. B **33**, 297 (1936).

²⁾ D. A. WAS, Physica **6**, 382 (1939).

³⁾ E. COHEN und TH. STRENGERS, Z. phys. Chem. **52**, 129 (1905).

⁴⁾ Siehe z. B. M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Berlin 1939.

⁵⁾ J. AMSLER, H.P.A. **15**, 699 (1942).

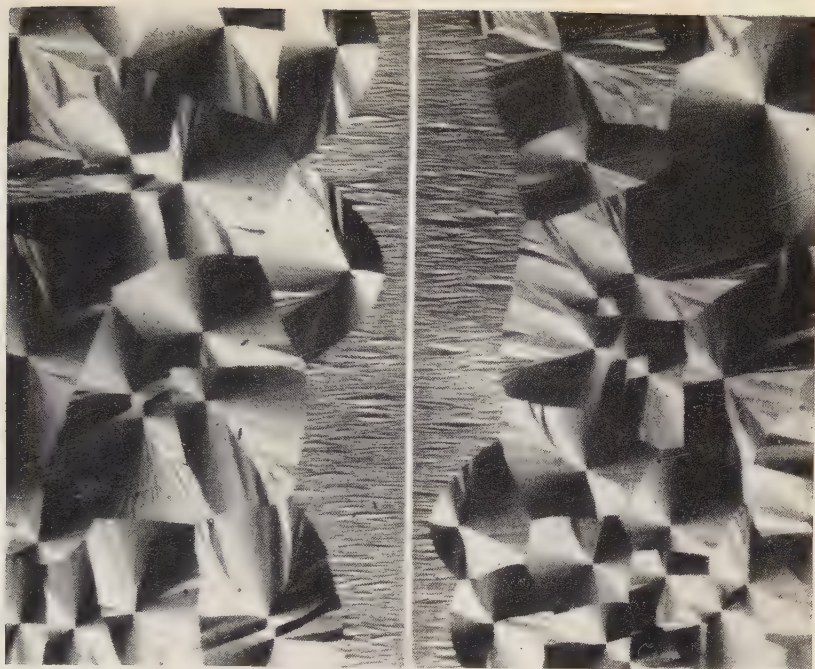


Fig. 6.

10 x

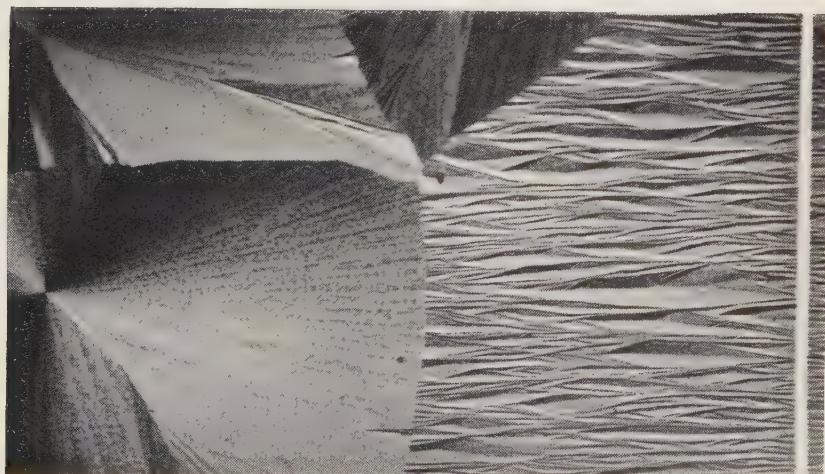


Fig. 7.

38 x

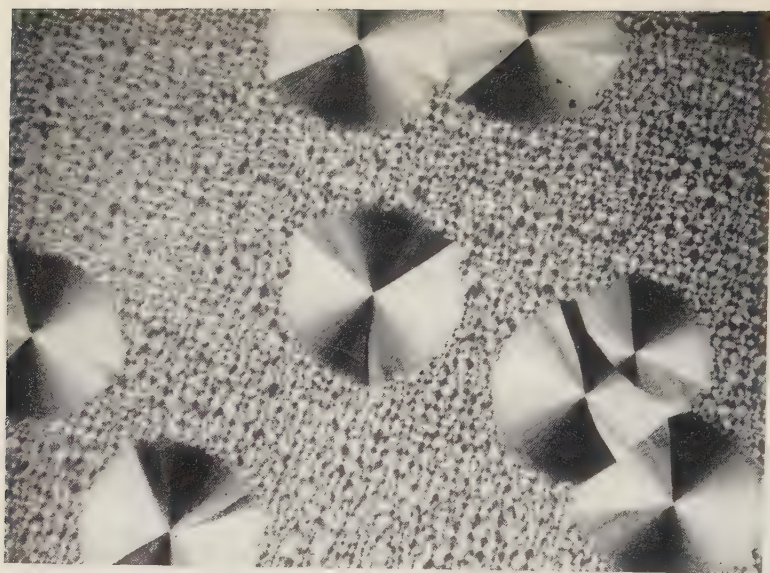
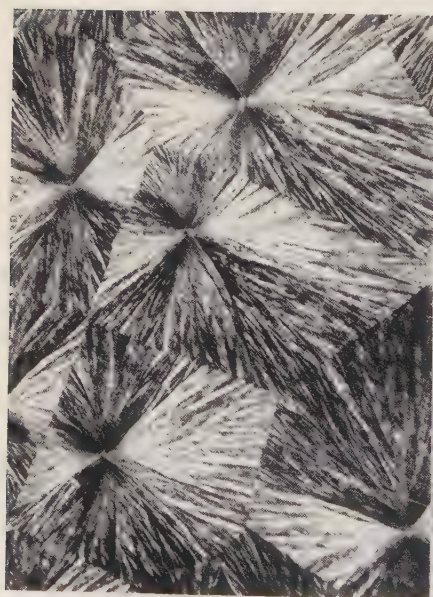


Fig. 8.

30 x



40 x

Fig. 10.



Fig. 11.

40 x

effekt zweier verschiedener energetischer Prozesse. Hierbei erscheint es sehr wohl möglich, dass sich die Abhängigkeit der Anlagerungsenergie von der Oberflächenkrümmung auch noch bei sehr viel grösseren Radien bemerkbar macht. Die grosse Empfindlichkeit des hemmenden Faktors, des Umlagerungswiderstandes, geht nämlich aus dem hohen Temperaturkoeffizienten der WG hervor. Sehr geringe Änderungen der Anlagerungsenergie können daher genügen, um die WG zu beeinflussen.

Nach dieser Vorstellung kommt die Abnahme der WG mit der Schichtdicke dadurch zustande, dass die Krümmung der Wachstumsfront mit kleiner werdender Schichtdicke stärker und damit die Anlagerungsenergie neuer Bausteine geringer wird. Bei einer gewissen kritischen Schichtdicke überwiegt dann der Umlagerungswiderstand der amorphen Phase und die Kristallisation kommt zum Stillstand. Die äusserst scharfe Einhaltung der kritischen Schichtdicke bleibt immerhin merkwürdig.

Eine Stütze der vorgeschlagenen Deutung kann darin gesehen werden, dass die kritische Schichtdicke bei Gold wesentlich kleiner ist als bei Antimon; dies ist nämlich wegen der viel geringeren Molekülbindungskräfte und damit kleineren Umlagerungsarbeit zu erwarten.

5. Optische Beobachtungen.

a) *Polarisiertes Licht.* Wenn eine auskristallisierte Schicht von ca. 460 Å Dicke zwischen gekreuzte Nicols gebracht wird, zeigt sie ein Bild wie in Fig. 6 wiedergegeben. Ausser ausgewachsenen spontanen Keimen ist dort auch eine durch Strichreizung entstandene Kristallisationsfigur zu sehen. Fig. 7 gibt einen Teil desselben Präparats in stärkerer Vergrösserung wieder.

Die visuelle Beobachtung zeigt, dass es sich um Dichroismus handelt, und zwar erscheinen die Farben blau und rotbraun. Dickere Schichten (von ca. 600 Å ab) zeigen dagegen nur noch braune Färbung. Da jedoch dieser Farbeffekt nicht besonders ausgeprägt ist, wird im folgenden kurz von „Doppelbrechung“ gesprochen.

Die Natur dieser Felderung ist leichter an einem Präparat zu erkennen, bei welchem die spontan entstandenen Keime nicht ausgewachsen gelassen, sondern vor ihrer vollständigen Berührung „fixiert“ wurden, indem die noch nicht kristallisierten Partien des Präparates durch eine Glimmentladung mikrokristallin umgewandelt wurden. Sein Polarisationsbild ist in Fig. 8 wiedergegeben (Schichtdicke 420 Å). Hieraus ist zu ersehen, dass es sich bei den wachsenden Keimen um eine zweidimensionale sphäritische Struktur handelt.

Das „Idealbild“ eines solchen Sphäriten ist in Fig. 9 schematisch gezeichnet. Die drei „Grate“ bilden miteinander Winkel von 120°. Die Streifung der „Flanken“ entspricht den in Fig. 7 sichtbaren „Riefen“.

Die Beobachtung zeigt, dass die Streifenrichtung auch eine Auslöschungsrichtung der Doppelbrechung ist. Die Streifenrichtung bildet mit der Gratrichtung einen Winkel von etwa 30° . Dies gilt in gleicher Weise für die durch Strichreizung entstandene Wachstumsfigur.

Die realen Sphärite zeigen häufig Winkel zwischen den Graten, welche von 120° mehr oder weniger abweichen. Eine Statistik an 83 Sphäriten eines Präparates von 420 Å Mittendicke ergab, dass der Idealwinkel von 49% der Sphärite mit Abweichungen innerhalb $\pm 10^\circ$ eingehalten wurde.

Ausserdem neigen die Grate zur Aufspaltung, und zwar wächst diese Neigung mit der Schichtdicke. Öfters entspringen auch neue Grate inmitten der „Flankenfelder“. Fig. 10 zeigt das

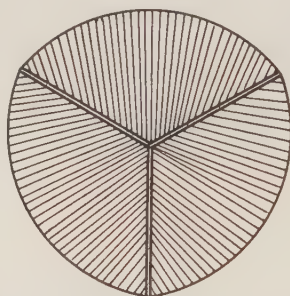


Fig. 9.

Polarisationsbild einer 700 Å dicken Schicht, bei welcher die Sphärite gewissermassen nur noch aus Graten bestehen.

Aus den Fig. 8 und 9 ist weiterhin zu ersehen, dass die Sphärite in Richtung der Grate etwas schneller wachsen als an den Flanken. Dies wird auch durch Fig. 7 bestätigt, welche zeigt, dass die Gratrichtung bei Strichreizung nach kurzem dominiert, wie dies für die schnellste Wachstumsrichtung bei Kristallisation von einem „Keimrasen“ aus bekannt ist¹⁾. Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Graten und Flanken wird jedoch auch erst bei grösseren Schichtdicken merklich, während bei geringeren die Abweichung der wachsenden Keime von der Kreisform unmerklich bleibt.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass die spontan entstandenen Sphärite erwartungsgemäss in erster Näherung längs Geraden zusammenstossen, spontaner Keim und Strichreizungsfigur dagegen in einer Parabel.

Die trigonale Symmetrie der Idealsphärite dürfte wohl mit der Kristallstruktur des Antimons zusammenhängen. Dieses

¹⁾ Siehe z. B. K. SPANGENBERG, Hdw. d. Naturw. **10**, 362 (1934).

kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch (Raumgruppe D_{3d}^6), zeigt also trigonale Symmetrie längs der c-Achse. Man kann annehmen, dass die Kristallkeime anfänglich Einkristalle darstellen und erst im Laufe des Wachstums sphäritische Struktur entwickeln, wodurch die Symmetrie der Sphärite verständlich wird. Ein Teil der Winkelabweichungen der Grate von 120° mag damit zusammenhängen, dass die c-Achse der primären Keime nicht senkrecht zur Unterlage steht.

Über die Struktur der Sphärite lässt sich aus den optischen Beobachtungen noch folgendes sagen: In den Flankenfeldern kann die c-Achse jedenfalls nicht senkrecht zur Schichtebene stehen, da sonst keine Doppelbrechung zu beobachten wäre. Die c-Achse muss vielmehr schief stehen, und zwar liegt ihre Projektion auf die Schichtebene in der Streifungsrichtung der Fig. 9, da diese ja Auslöschungsrichtung ist. Eine Neigung der c-Achse in einer zur angenommenen senkrechten Ebene ist wohl auszuschliessen, da die Sphärite beiderseits eines Grates symmetrische Struktur zeigen, was bei dreizähliger Symmetrie unter dieser Annahme nicht möglich wäre.

Die Sphärite sind also gewissermassen längs jedes Grates zweifach orientiert. Streifungsrichtung der Flanken und Gratrichtung haben daher verschiedene kristallographische Indizierung, woraus sich ihre verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit verstehen lässt. Möglicherweise erklärt sich daraus auch die beobachtete starke Doppelbrechung der Grate, welche vielleicht als Spannungsdoppelbrechung aufzufassen ist. Auf das Vorhandensein von Spannungen in einer ausgewachsenen Schicht wurde von PRINS daraus geschlossen, dass Präparate, welche durch Aufdampfen auf eine dünne Kollodiumhaut hergestellt waren, nach der Umwandlung manchmal brachen.

Es sei jedoch hier angefügt, dass einstündige Temperung einer ausgewachsenen Schicht bei 100°C keinen Einfluss auf das polarisationsoptische Bild hat; es ist also keinerlei Rekristallisation wahrzunehmen.

Die in Fig. 7 sichtbare Sprenkelung der Sphäritflanken erstreckt sich über den ganzen kristallisierten Bereich. Fig. 11 zeigt eine Partie an der Kristallisationsgrenze, wo die Sprenkelung vollkommen ausgebildet, die Flankenfelderung jedoch nur noch angedeutet ist (unten im Bild). Es sei hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass im natürlichen durchgehenden Licht von dieser Sprenkelung sowie auch von den andern polarisationsoptisch sichtbaren Einzelheiten nichts zu bemerken ist. Die Spren-

kelung muss also dadurch zustande kommen, dass die Neigung der c-Achse der einzelnen „Körner“ verschieden stark ist. Die Neigungsrichtung ist jedoch längs eines Flankenstreifens annähernd dieselbe, wie aus der Art der Auslöschung hervorgeht.

Eine Bestimmung des mittleren Neigungswinkels nach der FEDOROW-Methode scheiterte daran, dass die Polarisationsänderung des einfallenden Lichtes durch die Schiefstellung der Glasplatte zu stark war. Anhaltspunkte über seine Grösse ergeben sich aus den Elektronenbeugungsaufnahmen (siehe Abschnitt 7).

Die einzige im natürlichen Licht sichtbare Struktur, nämlich die in Abschnitt 4c beschriebenen hellen Flecke, machen sich im Polarisationsbild überhaupt nicht bemerkbar, was ebenfalls gegen die Annahme einer weiteren Modifikation spricht. Dagegen kann unter nicht vollkommen gekreuzten Nicols leicht festgestellt werden, dass bei zweimaligem kurzzeitigem Aufdampfen, wie dort beschrieben, die Flecke genau in den Zentren der primären Keime sitzen.

Die Stärke der Doppelbrechung hängt von der Schichtdicke ab, steigt aber stärker als proportional zu derselben. Während an den Sphäriten in der Nähe der Umwandlungsgrenze nur mit Mühe eine Struktur festzustellen ist, kann eine solche bei Schichten von 700 Å Dicke schon mit einfachen Hilfsmitteln wahrgenommen werden. Auch das Hervortreten der Grate vor den Flankenfeldern nimmt stark mit der Schichtdicke zu.

Die Phasenverzögerung, welche ein Flankenfeld des Präparates Fig. 6 für rotes Licht (Schottfilter RG 1) hervorrief, wurde mit Hilfe eines Glimmerblättchens von 0,04 λ durch Kompensation gemessen. Die Vergrösserung wurde dabei so schwach gewählt, dass die Sprengelung nicht mehr sichtbar war, sodass also ein Mittelwert gemessen wurde. Es ergab sich eine Phasendifferenz von

$$\Delta = 0,0062 \lambda .$$

Daraus kann bei bekannter Schichtdicke die Differenz der Brechungsindices in der Schichtebene berechnet werden. Es ergibt sich mit der Schichtdicke von 460 Å:

$$n_o - n_e = 0,094 .$$

Da es sich nur um eine Abschätzung der Grössenordnung handeln soll, wurde hierbei nicht berücksichtigt, dass der Brechungsindex eigentlich als komplex anzusehen ist.

Zur *Technik der Aufnahmen* sei folgendes gesagt: Als Lichtquelle diente eine 100 Watt-Lampe mit einer Leuchtfläche von 3×3 mm. Ein Mikro-Objektiv ($f = 50$ mm) bildete das Präparat direkt auf die Platte ab. Es kamen feinkörnige

Reproduktionsplatten zur Verwendung. Die Belichtungszeiten betrugen je nach Vergrößerung 1 bis 3 Minuten. Die Aufnahmen wurden dann nachvergrößert, und zwar höchstens fünffach.

b) *Streulicht*. Aufgedampfte Antimonschichten geben bei gerichteter Einstrahlung seitliches Streulicht (TYNDALL-Licht). Die Intensitätsverteilung desselben über das Präparat zeigt schematisch Fig. 12: der kristallisierte Bereich streut stärker als der amorphe;

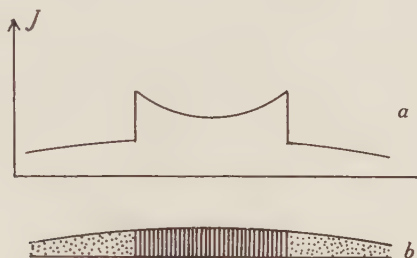


Fig. 12.

a) Intensitätsverteilung des Streulichts, schematisch.

b) Zugehöriger Querschnitt durch die Schicht.

Kristallisierter Bereich schraffiert.

doch ist seine Streuung an der Umwandlungsgrenze kräftiger als in der Mitte, geht also nicht der Dicke proportional. Die Dispersität, welche die Streuung hervorruft, muss daher mit abnehmender Schichtdicke zunehmen, verhält sich also gerade umgekehrt wie die polarisationsoptisch wahrnehmbare Struktur.

Auch im Streulicht ist die Sphäritstruktur der Schichten zu beobachten (Dunkelfeldbeleuchtung), jedoch viel weniger deutlich als im polarisierten Licht. Schichten von 400 Å Dicke zeigen erst Andeutungen; bei 700 Å ist jedoch die Gratstruktur gut zu sehen.

Die kräftige Streuung an der Umwandlungsgrenze zeigt bei 50-facher Vergrößerung eine Kornstruktur, welche der polarisationsoptisch beobachteten Sprenkelung entspricht. Dies führt auf die Vermutung, dass die Lichtstreuung an den Grenzflächen der Körner entsteht, welche wohl als mehr oder weniger einheitliche Kristallite aufzufassen sind (siehe Abschnitt 7). An einer Grenzfläche zweier verschieden orientierter anisotroper Kristallite findet ja ein Sprung des Brechungsindex statt, über dessen Grössenordnung im vorliegenden Fall der oben gefundene Wert für die Doppelbrechung Aufschluss gibt. Solche Diskontinuitäten müssen aber Anlass zu Lichtstreuung geben.

6. Freie Schichten.

Im Hinblick auf die erwähnten Diskontinuitäten war es von Interesse, das mechanische Verhalten von Schichten zu untersuchen, welche von der Unterlage abgelöst sind. Insbesondere stellte sich die Frage, ob als Ursache des Streulichts eine Aufteilung der Schicht anzusehen ist. Eine solche müsste sich dadurch bemerkbar machen, dass eine freie Schicht keinen Zusammenhalt mehr zeigt, sondern zerfällt.

Das Ablösen der Schichten von der Unterlage gelingt leicht, wenn dieselben auf Zaponlack-Folien niedergeschlagen und dann in eine Schale mit Amylacetat gebracht werden, worin sich der Zaponlack auflöst. An solchen Präparaten konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

1. Die Schichten bleiben nach Auflösung der Unterlage als ganze zusammenhängend, und zwar sowohl im amorphen wie im kristallisierten Bereich.

2. Die Kristallisation geht bei Schichten, welche vor dem völligen Auskristallisieren in das Lösungsmittel gebracht werden, auch im freischwebenden Zustand weiter.

3. Die Sphärite sind bei Schichten von ca. 700 Å Dicke deutlich erkennbar, und zwar durch eine Fältelung der Schicht, welche völlig der Gratstruktur der Fig. 10 entspricht. Die Sphärite bilden flache Kegel, offenbar infolge des Zusammenlaufens der Falten in ihren Zentren. Das Fortschreiten der Kristallisation ist durch die Ausbreitung der Fältelung in dem vorher glatten amorphen Bereich sichtbar.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass weder im amorphen noch im kristallisierten Teil eine Aufteilung der Schicht vorhanden ist, welche den molekularen Zusammenhang unterbricht. Insbesondere sind die Sphärite auch an ihren Grenzen miteinander und an der Kristallisationsgrenze mit dem amorphen Teil verwachsen. Auf molekularen Zusammenhang des amorphen Teils kann übrigens ja auch aus der unbegrenzten Wachstumsfähigkeit des einzelnen Keimes geschlossen werden. Die Beobachtung 2 zeigt, dass die Unterlage daran keinen Anteil hat.

Aus der Beobachtung 3 kann geschlossen werden, dass die Schicht Spannungen aufweist, welche mit der Gratstruktur zusammenhängen. Dies kann als Stütze für die oben gegebene Deutung der starken Doppelbrechung der Grate angesehen werden, wonach es sich dabei um Spannungsdoppelbrechung handelt.

Die Frage, warum die Randpartien des kristallisierten Bereichs das Licht stärker streuen als die Mitte, bleibt jedoch noch offen.

7. Elektronenbeugungsaufnahmen.

Aufgedampfte Antimonschichten wurden schon mehrfach mit Hilfe von Elektroneninterferenzen untersucht, am eingehendsten von HASS¹⁾. Dieser fand im kristallisierten Bereich von Schichten, welche bei Zimmertemperatur niedergeschlagen waren, dass in der Nähe der Umwandlungsgrenze ein 6-zähliges Diagramm auftrat, welches nur Interferenzen von der Form $(hk0)$ enthielt, während bei zunehmender Dicke ein Übergang in ein sogenanntes „Faserdiagramm“ beobachtet wurde, in welchem auch andere Interferenzen auftraten. Daraus schloss er, dass bei dünnen Schichten die c -Achse senkrecht zur Schichtebene steht, bei dickeren jedoch nicht mehr. Ausserdem müssen aber in beiden Fällen auch die a -Achsen der Kristallite eine gewisse Regelung zeigen.

Diese Befunde werden durch die polarisationsoptischen Beobachtungen im ganzen bestätigt.

Es trat nun aber die Frage auf, ob die optisch festgestellten Struktureinheiten sich nicht auch im Beugungsdiagramm geltend machen.

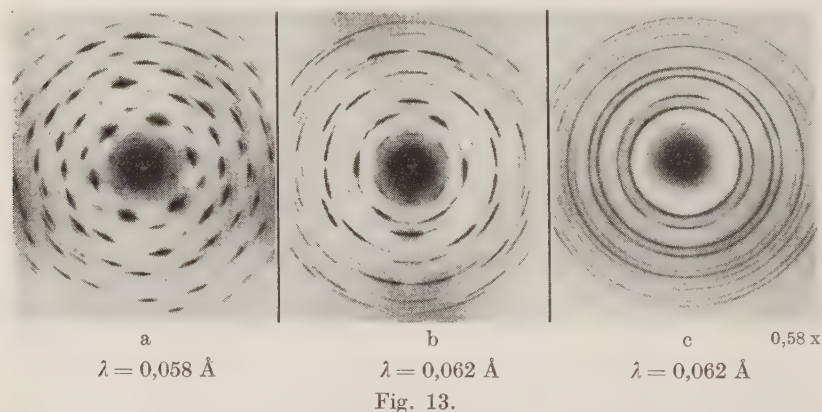
Es wurden daher von Schichten, welche in der beschriebenen Weise auf dünne Zaponlack-Folien niedergeschlagen waren, Elektronenbeugungsaufnahmen hergestellt. Als Apparatur wurde der für Beugungsaufnahmen eingerichtete Kathodenstrahl-Oszillograph von Trüb, Täuber & Co. verwendet, in welchem das Präparat quer zum Strahl verschoben werden konnte. Als Träger der Folien diente Kupferdrahtnetz von 0,2 mm lichter Maschenweite. Der Strahlquerschnitt am Ort des Präparates war ca. 0,3 mm, sodass also jeweils nur eine Masche und damit nur ein kleiner Teil eines Sphäriten durchstrahlt wurde. Der freie Durchmesser des Präparates betrug 8 mm, sein Abstand von der Kassette 425 mm, die Spannung ca. 40 kV. Die Schichtebene stand stets senkrecht zum Strahl.

An ein und derselben Folie von etwa 400 Å Dicke wurden nun beim Verschieben nebeneinander die in der Fig. 13 wiedergegebenen Aufnahmen erhalten. Die Beobachtung auf dem Fluoreszenzschirm ergab dabei, dass während des Verschiebens der Folie ein Beugungsdiagramm vom Typus a) und c) selten, b) dagegen häufig auftrat; die 2-zählige Achse des letzteren zeigte hierbei eine langsame Azimutdrehung, die gelegentlich von einem Sprung unterbrochen wurde.

¹⁾ J. A. PRINS, l. c. — G. HASS, Koll. Z. **100**, 230 (1942).

Aus der 6-zähligen Symmetrie der Aufnahme 13a darf nun nicht etwa geschlossen werden, dass die c-Achse hier senkrecht zur Schichtebene steht. Die Indizierung dieser Aufnahme, welche in Tabelle 1 wiedergegeben ist, zeigt nämlich, dass es sich dabei gar nicht um ein Einkristalldiagramm handeln kann. Für ein solches wären nur Reflexe von der Form $(hk0)$ zu erwarten, während im vorliegenden Fall solche mit l bis zu 4 beobachtet werden. Die richtige Deutung der Aufnahme 13a scheint vielmehr die zu sein, dass es sich hier um die Überlagerung dreier „schiefer Diagramme“ wie 13b handelt, deren Symmetrieachsen um 120° gegeneinander verdreht sind.

Das Diagramm 13b ist nämlich nach dem Gesagten offenbar das „Normaldiagramm“ der vorliegenden Schichten. Es muss also bei Durchstrahlung der Flankenfelder entstehen. Damit ist die



langsame Drehung der Symmetrieachse im Einklang, welche beim Verschieben des Präparates beobachtet wird; denn nach den optischen Beobachtungen ist anzunehmen, dass diese Symmetrieachse mit der Streifungsrichtung zusammenfällt, welche sich innerhalb eines Flankenfeldes stetig ändert. Sprunghafte Richtungsänderungen treten an den Gaten und den Sphäritgrenzen auf.

Es liegt nun nahe anzunehmen, dass das Interferenzbild der Fig. 13a bei Durchstrahlung eines Sphäritzentrums entsteht. Dadurch würde sich seine Symmetrie sowie die Seltenheit seines Auftretens erklären, und es würde sich dann tatsächlich um die Überlagerung dreier „Flankendiagramme“ handeln. Mit dieser Annahme steht weiter im Einklang, dass die Interferenzen der Fig. 13a etwas verlängert sind, was als Folge der optisch festgestellten Winkelstreuung der Flankenstreifung erscheint.

Demgegenüber zeigt das Diagramm 13 b viel eher Einkristall-ähnlichen Charakter. Die Annahme einer Neigung der c-Achse in der Meridianebene der Figur (parallel zu (110)) erklärt nämlich wenigstens qualitativ die auftretenden Intensitätseffekte. Die Neigung der c-Achse ist jedoch im durchstrahlten Bereich offenbar nicht konstant. Einerseits sind nämlich die auf dem Meridian be-

Tabelle 1.

Auswertung von Aufnahme 13 a.

Präparatabstand 425 mm, Spannung 42,8 kV ($\lambda = 0,0578 \text{ \AA}$)

Hexagonale Zelle mit $a = 4,26 \text{ \AA}$, $c = 11,29 \text{ \AA}$

$h k l$ (hexagonal)	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	Intens.
101	0,142	sw
102	0,162	sw
110	0,234	sst
201	0,274	sw
202	0,285	m
212	0,369	st
300	0,406	st
303	0,427	sw
220	0,469	m
312	0,496	st
314	0,519	m
402	0,548	m
404	0,570	sw
322	0,597	m
410	0,620	m
502	0,682	sw
330	0,703	ssw
422	0,722	sw
600	0,812	ssw

findlichen Reflexe (101) und (202) besonders hervorgehoben, was eine Neigung von ca. 18° erfordert (Reflexionsstellung), andererseits werden aber auch die vier dem Meridian benachbarten (110)-Reflexe beobachtet, wenn auch mit geringerer Intensität als die auf dem Äquator liegenden. Diese vier Ebenen kämen aber bei 18° Neigung in der Meridianrichtung sicher nicht mehr zur Reflexion. Auch der auf dem Meridian liegende (300)-Reflex ist schwach sichtbar. Es folgt also, dass die c-Achse der im durchstrahlten Bereich liegenden Kristallite Neigungen zwischen 0 und

etwa 18° gegen die Schichtnormale aufweist, wobei die Neigungsrichtung mehr oder weniger dieselbe ist.

Dieser Schluss steht in bester Übereinstimmung mit den polarisationsoptischen Befunden. Die Sprenkelung der Flankenfelder war ja oben auf variable Neigung der c-Achse zurückgeführt worden. Ein Kristallitdurchmesser von etwa 0,01 mm, wie er aus der Sprenkelung von Fig. 7 abgelesen werden kann, dürfte auch mit der im Diagramm 13b sichtbaren „Rauhigkeit“ der einzelnen Interferenzbögen ungefähr in Übereinstimmung sein.

Ein gewisser Widerspruch besteht zwischen dem Befund von Hass, dass Schichten von 150 Å Dicke nur (hk0)-Interferenzen geben, und der Beobachtung, dass sich die polarisationsoptische Sprenkelung bis zur Kristallisationsgrenze erstreckt, was zur Annahme einer variablen Neigung der c-Achse nötigt. Man kann entweder annehmen, dass die Neigung der c-Achse weniger als 8° beträgt, sodass auch die (hkl)-Ebenen mit den grössten Winkeln zur Schichtebene, z. B. (201) und (322), noch nicht zur Reflexion kommen, oder aber, dass das Diagramm von Hass in dem bei Zimmertemperatur amorphen Bereich entstand, und zwar durch Kristallisation infolge Erwärmung durch den Elektronenstrahl. Für die letztere Deutung spricht erstens die angegebene Schichtdicke, welche etwas unterhalb der hier gefundenen kritischen Dicke liegt, zweitens die deutliche Überlagerung des Diagramms durch die breiten Ringe der amorphen Modifikation, drittens die 6-zählige Symmetrie, welche nach dem obigen bei Durchstrahlung eines Sphäritzentrums entsteht; ein solches ist aber bei Kristallisationsanregung durch den Strahl anzunehmen.

Falls die zweite Erklärung zutrifft, so kann das Diagramm von Hass nicht unmittelbar zu dem optischen Befund in Beziehung gesetzt werden.

Schliesslich ist noch eine Erklärung für das Auftreten von Diagrammen der Art 13c zu geben. Dieses Diagramm kann aus 13a durch Drehung um die Strahlachse entstanden gedacht werden. Es handelt sich demnach nicht um ein normales Pulverdiagramm, hervorgerufen durch ungeordnetes Kristallithaufwerk. Dies wird auch durch die vom Röntgen-Pulverdiagramm¹⁾ völlig abweichenden Intensitätsverhältnisse bekräftigt. Man hat es vielmehr ebenfalls mit einem „Flankendiagramm“ zu tun, wobei aber die Flankenstreifung stärkere Winkelstreuung aufweisen muss. Der Entstehungsort ist daher wohl in Gebieten stärkerer Grataufsplitterung zu suchen.

¹⁾ Siehe z. B. H. HENDUS, Z. f. Physik 119, 265 (1942).

Es muss gesagt werden, dass die vorgeschlagene Zuordnung der Diagramme zu bestimmten Stellen der Sphärite durch das vorliegende Material nicht streng bewiesen ist; doch scheint die gegebene Deutung eine ziemlich zwanglose zu sein.

Aufgedampfte Antimonschichten wurden auch mehrfach im Elektronenmikroskop untersucht, wobei für die kleinsten Struktureinheiten je nach der Schichtdicke eine Ausdehnung von 200—400 Å gefunden wurde¹⁾. Diese Einheiten wurden von Hass als die primären Kristallite angesprochen. Diese müssen aber nach den oben mitgeteilten Befunden in grösseren Bezirken weitgehend geregelt gelagert sein, und zwar sowohl hinsichtlich ihrer c- wie a-Achsen. Es handelt sich also offenbar um eine Art Mosaikkristalle, deren einzelne Bausteine elektronenmikroskopisch sichtbar sind. Auf die Notwendigkeit, zwischen den primären Kristalliten einen molekularen Zusammenhalt anzunehmen, war jedoch schon im letzten Abschnitt hingewiesen worden.

Zusammenfassung.

1. Nach älteren Befunden sind im Vakuum aufgedampfte Antimonschichten zunächst amorph und kristallisieren dann spontan, jedoch nur, wenn die Schichtdicke einen gewissen Mindestwert aufweist. Bei ungleichmässiger Schichtdicke kommt die Kristallisation dort mit scharfer Grenze zum Stillstand. Gelegentlich bleibt die Kristallisation auch bei Überschreitung dieser Grenzdicke aus.

Es wird die Abhängigkeit der spontanen Keimzahl von der Trägerbeschaffenheit, der chemischen Reinheit und der Schichtdicke untersucht. Die Keimzahl kann durch mechanische Reizung oder Einwirkung einer Gasentladung stark erhöht werden.

2. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallkeime hängt von der Schichtdicke ab. Der Zusammenhang wird für Zimmertemperatur mit Hilfe einer durch Strichreizung erzeugten Wachstumsfigur auf einem Präparat von ungleichmässiger Dicke bestimmt (Fig. 1). Er ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Umwandlungsgrenze liegt für 15° C bei einer Schichtdicke von 180 Å. Durch einstündiges Erwärmen auf 100° C wird die Grenze völlig unscharf. Versuche an Schichten mit kleinem Dickengradienten ergeben, dass die Schichtdicke, bei welcher die Umwandlung zum Stillstand kommt, bei Zimmertemperatur auf eine Netzebene genau eingehalten wird.

¹⁾ Lit. siehe Anm. ²⁾, S. 369.

Theoretische Betrachtungen im Anschluss an VOLMER und STRANSKI lassen die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Schichtdicke sowie das Auftreten einer Umwandlungsgrenze verständlich erscheinen.

3. Auskristallisierte Antimonschichten zeigen zwischen gekreuzten Nicols eine an Einzelheiten reiche Sphäritstruktur (Fig. 6, 7, 8 und 10), in welcher die trigonale Symmetrie des Antimons zur Geltung kommt. Die Untersuchung der Richtung und Stärke der Doppelbrechung ergibt einige Anhaltspunkte über den kristallinen Aufbau der Sphärite.

Der kristallisierte Teil einer aufgedampften Antimonschicht streut das Licht wesentlich stärker als der amorphe. Die Streuung findet vermutlich an den Korngrenzen der einzelnen Kristallite statt, an welchen der Brechungsindex wegen ihrer Anisotropie Diskontinuitäten aufweist.

4. Freischwebende, von der Unterlage abgelöste Antimonschichten sind sowohl im amorphen wie im kristallisierten Bereich mechanisch zusammenhängend. Bei Schichten von ca. 700 Å Dicke sind die einzelnen Sphärite an einer von ihren Zentren auslaufenden Fältelung zu erkennen, aus welcher auch auf Spannungen in der Schicht geschlossen werden kann.

5. Die polarisationsoptischen Beobachtungen stehen im Einklang mit früheren Befunden aus Elektronenbeugungsaufnahmen. Neue derartige Aufnahmen zeigen, dass der Mannigfaltigkeit des optischen Bildes auch eine solche des Interferenzbildes entspricht. Es wird eine Zuordnung der verschiedenen Beugungsdiagramme (Fig. 13) zu gewissen optisch wahrnehmbaren Strukturelementen der Sphärite wahrscheinlich gemacht.

Die als primäre Kristallite angesprochenen Strukturelemente von 200—400 Å Durchmesser, welche im elektronenmikroskopischen Bild gefunden wurden, müssen in grösseren Bezirken weitgehend geregelt sein. Der Durchmesser solcher Bezirke kann auf etwa 0,01 mm abgeschätzt werden.

Der Firma Trüb, Täuber & Co. Zürich, danke ich bestens für die Möglichkeit, die Beugungsdiagramme herzustellen, und Herrn Ing. Induni für die dabei geleistete Hilfe. Herrn Dr. J. Amsler, Aarau, und Herrn Dr. K. Huber, Bern, bin ich für mehrfache Diskussionen zu Dank verpflichtet, Herrn Dr. H. Lenel, Bern, für die Ausführung einer Photometrierung und Herrn Dr. G. Busch, Zürich, für die Eichung des Glimmerblättchens.

Laboratorium der Kern & Co. A.-G., Aarau.

Dynamische Messungen an KH_2PO_4 - und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Kristallen

von W. Bantle, B. Matthias, P. Scherrer.

(30. IV. 1945)

Zusammenfassung. Mittels einer sehr einfachen, rein elektrischen Messmethode werden die Piezomoduln und andere, für die piezoelektrische Resonanz charakteristische Grössen an KH_2PO_4 - und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Kristallen gemessen. Bei einem maximalen Fehler von 2% werden diese Konstanten im Temperaturgebiet zwischen -70° und $+30^\circ \text{C}$ bestimmt. Das zur Messung der Piezomoduln angewandte Verfahren hat den grossen Vorteil schon an relativ kleinen Kristallplättchen mit guter Messgenauigkeit verwendet werden zu können, da die Piezomodulmessung zurückgeführt wird auf eine DK -Messung und zwei Frequenzmessungen.

1. Problemstellung.

Kristalle des primären Kaliumphosphats (KH_2PO_4) sind dielektrisch und piezoelektrisch interessant, weil sie bei Abkühlung unter 123°K in Richtung der kristallographischen c -Achse seignetteelektrisch werden, d. h. analog zu Seignettesalz-Kristallen bei Zimmertemperatur eine spontane elektrische Polarisation aufweisen. Während unterhalb ca. 55°K diese spontane Polarisation im Kristall „eingefroren“ ist und durch ein äusseres, elektrisches Feld nicht umgeklappt werden kann (Pyroelektrizität), lässt sie sich im Temperaturintervall von 55°K bis 123°K leicht sowohl durch ein elektrisches Feld als auch durch eine geeignet orientierte Schubkraft von der $+c$ -Richtung in die $-c$ -Richtung einstellen. Diese Beweglichkeit einer grossen spontanen Polarisation hat natürlich eine anomal hohe Dielektrizitätskonstante ($DK = \epsilon_c$) und einen anomal hohen Piezomodul (d_{36}) zur Folge. In diesem Temperaturgebiet ist der Kristall seignetteelektrisch. Oberhalb der Curietemperatur $\Theta = 123^\circ \text{K}$ fallen sowohl die $DK \epsilon_c$ als auch der Piezomodul d_{36} hyperbolisch mit der Temperatur auf kleinere Werte.

Der Hauptzweck dieser Arbeit bestand in der Entwicklung einer einfachen Messmethode für Piezomoduln sowie der Messung der Piezomoduln d_{36} der Kristalle KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ von -70°C bis $+30^\circ \text{C}$.

Der Temperaturverlauf des Piezomoduls d_{36} von KH_2PO_4 ist zwar früher schon bestimmt worden¹⁾²⁾³⁾. Diese Substanz diente uns im wesentlichen auch nur als Eich- und Kontrollsubstanz. Immerhin liefert unsere Methode wesentlich genauere Resultate in der

Gegend der Zimmertemperatur als die früheren Messungen mit Ausnahme der Methode von SPITZER⁴⁾, welcher aber nur bei $+ 20^{\circ}\text{C}$ gemessen hat.

An $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ wurde der Piezomodul bisher erst bei $+ 20^{\circ}\text{C}$ gemessen⁴⁾. Diese Substanz besitzt bei Zimmertemperatur den höchsten bisher gemessenen Piezomodul (ausser Seignettesalz und seine Isomorphe).

Ein Nebenzweck dieser Arbeit war die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Grössen des piezoelektrischen Ersatzschemas, wie Parallelkapazität, Seriekapazität, Induktivität, Verlustwiderstand resp. Güte und Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz. Diese Daten sind interessant, weil die beiden untersuchten Kristallsorten bereits in der Technik zur Herstellung elektrischer Bandfilter verwendet werden⁵⁾.

Legt man an ein piezoelektrisches Kristallpräparat (z. B. eine Platte) ein elektrisches Wechselfeld der Frequenz ω , so wird die Platte dadurch zu mechanischen Schwingungen angeregt. In bezug auf solche piezoelektrische Schwingungen kann man ein Kristallpräparat auf zwei verschiedene Arten charakterisieren: Vom *physikalischen* Standpunkt aus beschreibt man den Kristall durch die Angabe folgender Grössen:

Dielektrizitätskonstante ε

Piezomodul d

Elastizitätsmodul E

Dichte ϱ

Dämpfungskonstante ϑ

Vom Standpunkt des *Elektrotechnikers* beschreibt man das Verhalten des schwingenden Kristallpräparats besser durch ein elektrisches Ersatzschema nach Fig. 1.

Dieses Ersatzschema⁶⁾⁷⁾ ist ein sehr bequemes und anschauliches Mittel, um sofort einzusehen, dass ein Kristall bei der Resonanzfrequenz

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C_s}}$$

einen minimalen Widerstand (nur noch den ohmschen) aufweist und bei der sog. Antiresonanzfrequenz

$$\omega_A = \frac{1}{\sqrt{L \frac{C_s \cdot C_p}{C_s + C_p}}}$$

einen maximalen Widerstand besitzt. Überdies lässt sich an Hand des Ersatzschemas z. B. sofort überblicken, welchen Einfluss auf

Resonanz und Antiresonanz eine dem Kristall parallel geschaltete Zusatzkapazität hat usf.

Die drei wesentlichen Grössen L , C_s und C_p des Ersatzschemas müssen natürlich so aus den physikalischen Daten abgeleitet werden, dass das Ersatzschema die Eigenschaften des Kristalls möglichst weitgehend wiederzugeben vermag. Man wählt dazu die folgenden drei Bedingungen:

a) Die Kapazität C_p des Ersatzschemas ist gegeben durch die statische Kapazität des Kristalls.

b) Die Resonanzfrequenz des Kristalls und des Ersatzschemas müssen übereinstimmen.

c) Der Frequenzabstand Resonanz-Antiresonanz soll identisch sein bei Kristall und Ersatzschema.

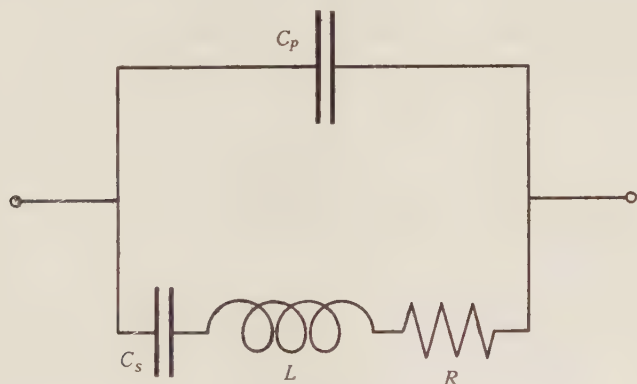


Fig. 1.
Ersatzschema.

Trotz den grossen Vorteilen des Ersatzschemas dürfen wir nicht vergessen, dass das Ersatzschema nur in diesen drei Punkten exakt mit dem Kristall übereinstimmt. Zum Beispiel gibt das Ersatzschema immer nur eine einzige Resonanzfrequenz wieder, während der Kristall unendlich viele Oberwellen hat. Auch der Verlauf des Stromes durch das Ersatzschema in Funktion der Frequenz stimmt nicht genau mit dem Strom durch den Kristall überein.

Die uns interessierenden Kristalle KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kristallisieren tetragonal hemiedrisch (Gitterstruktur: West⁸). Um sie dielektrisch und piezoelektrisch zu kennen, genügt deshalb die Angabe von ϵ_c und ϵ_a resp. d_{14} und d_{36} . Da aber KH_2PO_4 nur in Richtung der c -Achse seignette-elektrisch wird, beschränkten wir uns vorläufig auf die beiden Grössen, die mit dem Feld in der c -Richtung zusammenhängen, nämlich ϵ_c und d_{36} .

2. Messmethoden.

Der Piezomodul d_{36} von KH_2PO_4 wurde bereits früher in Funktion der Temperatur aus dem direkten²⁾ und dem inversen Piezoeffekt³⁾ bestimmt. Beide Methoden arbeiten mit sehr guter Genauigkeit für hohe Werte des Piezomoduls, werden aber in der Gegend der Zimmertemperatur, wo die Piezomoduln nicht mehr sehr gross sind, ziemlich ungenau. Für dieses Temperaturgebiet wäre im Prinzip noch die gebräuchliche Elektrometermethode mit grosser Messgenauigkeit anwendbar, wenn der Kristall nicht eine bereits störende Leitfähigkeit (Grössenordnung $10^{-11} \text{ Ohm cm}^{-1}$) aufweisen würde.

Alle statischen Methoden sind somit unbefriedigend. Aus diesem Grunde suchten wir eine dynamische Methode. Ihr Vorteil besteht darin, dass die Messung des Piezomoduls zurückgeführt wird auf eine DK -Messung und zwei Frequenzmessungen und weitgehend unabhängig ist von der Leitfähigkeit des Kristalls. Ein kleiner Nachteil unserer Methode, nämlich die Tatsache, dass sie nicht ohne weiteres absolute Werte liefert, ist für uns ohne Belang, da bei Zimmertemperatur an bereits bekannte d_{36} -Werte angeschlossen werden konnte. Überdies genügt die Kenntnis eines einzigen Wertes, um daran anschliessend neue Kristalle absolut bestimmen zu können.

Die Gleichungen für den Piezoeffekt schreiben sich bekanntlich (ohne Indizes):

$$P = d \cdot X + \kappa \cdot E \quad (1)$$

$$x = s \cdot X + d \cdot E \quad (2)$$

P = elektrische Polarisierung

X = mechanischer Druck

E = elektrische Feldstärke

x = spezifische Verlängerung

d = Piezomodul

$\kappa = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}$ = dielektrische Suszeptibilität

s = elastische Konstante.

Daraus berechnet sich leicht der Strom durch einen transversal schwingenden Kristall in Funktion der Frequenz und man stellt dabei fest, dass der Strom bei der sog. Resonanzfrequenz ν_R unendlich gross wird (Verluste vernachlässigt) und gleich Null wird bei der etwas höher liegenden Antiresonanzfrequenz ν_A ⁹⁾. Diese Frequenz ν_A ist gegeben durch

$$\frac{\operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} \frac{\nu_A}{\nu_R} \right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\nu_A}{\nu_R}} = 1 - \frac{s \cdot \epsilon}{4\pi a^2}$$

und wird nach der Entwicklung des tg in der Nähe von $\frac{\pi}{2}$ zu

$$\frac{v_A^2 - v_R^2}{v_R^2} = \frac{32 \cdot d^2}{\pi \cdot \varepsilon \cdot s}.$$

Da $v_A - v_R$ klein ist gegen v_R , kann man die obige Gleichung vereinfachen zu

$$\frac{2(v_A - v_R)}{v_R} = \frac{32 \cdot d^2}{\pi \cdot \varepsilon \cdot s}$$

oder

$$\frac{\Delta v}{v_R} = \frac{16}{\pi} \frac{d^2}{\varepsilon \cdot s}. \quad (3)$$

Eine Messung von v_A , v_R und ε bietet nun keinerlei Schwierigkeiten, aber die in Frage kommenden elastischen Konstanten s_{ik} für KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sind noch unbekannt. Die Elastizitätskonstanten hängen jedoch mit der Resonanzfrequenz zusammen durch die Gleichung

$$v_R = \frac{a}{2l} \frac{1}{\sqrt{s \cdot \varrho}}$$

ϱ = Dichte l = Länge s = Elast. konst = $f(s_{ik})$.

Die Konstante a wird gleich 1 für einen stabförmig geschnittenen Kristall, für plattenförmige Kristalle hängt sie aber ziemlich kompliziert sowohl vom Verhältnis Länge/Breite als auch von der Schwingungsform ab. Aus diesem Grunde liefert diese Methode nur relative Messresultate, die sich berechnen aus

$$d^2 = \frac{\pi}{16} \frac{\Delta v}{v_R} \cdot \varepsilon \cdot s = \frac{\pi \cdot a^2}{64 \cdot \varrho} \frac{\Delta v}{v_R} \cdot \frac{\varepsilon}{(l \cdot v_R)^2} \text{ oder mit } G = \frac{\pi a^2}{64}$$

$$d_{36}^2 = \frac{G}{\varrho} \cdot \frac{\Delta v}{v_R} \cdot \frac{\varepsilon_c}{(l \cdot v_R)^2} = \frac{G}{\varrho \cdot l^2} \cdot \frac{\Delta v}{v_R^3} \cdot \varepsilon_c. \quad (4)$$

Da wir uns vorläufig nur für die grossen Piezomoduln d_{36} interessierten, mussten wir die Platten nach Fig. 2 aus den Kristallen ausschneiden. Das elektrische Feld wurde parallel zur c -Achse angelegt und ε_c bestimmt, sowie die Resonanz- und Antiresonanzfrequenz der Platte, welche transversale Schubschwingungen ausführte. Da bei Schubschwingungen nur der Mittelpunkt in Ruhe bleibt, wurde die Kristallplatte dort durch zwei silberne Stifte gehalten, welche so zugespitzt waren, dass sie nur ca. 1 mm² Berüh-

rungsfläche mit dem Kristall hatten. Die Stromzuführung geschah durch dieselben Stifte.

Um die Temperatur des Kristalls variieren zu können, war der Halter in einem Kupfergefäß montiert, der sich seinerseits in einem Temperaturbad befand.

Die Messung der DK geschah mit Hilfe einer Kapazitätsmessbrücke bei einer Frequenz von 10^3 Hertz. Diese Frequenz wurde gewählt, weil bei tieferen Frequenzen ein störender Einfluss von Raumladungserscheinungen zu befürchten ist, während man mit höheren Frequenzen bereits in das Gebiet der piezoelektrischen Resonanzen gerät und dann eventuell nicht mehr die DK des freien, unverspannten Kristalls misst.

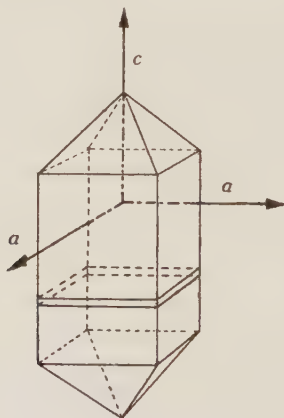


Fig. 2.

Schnitt der Platte aus einem Kristall.

Zur Messung der Eigenfrequenz der Kristallplatten diene die Schaltung nach Fig. 3. Der Kristall K wurde durch einen Generator G_1 , welcher möglichst verzerrungsfreie Hochfrequenzspannung der Größenordnung 10^5 Hertz lieferte, zu Schwingungen angeregt. Die Widerstände $R_1 = 50$ Ohm und $R_2 = 50$ Ohm dienten der Entkopplung des Kristalls von Generator G_1 resp. vom Breitbandverstärker V_1 und den Schaltelementen. Der Nachweis der Resonanz resp. Antiresonanz geschah durch den Philips-Kathodenstrahloszillographen KO_1 .

Die genaue Messung des Frequenzabstandes $\nu_A - \nu_R$ kann nicht direkt mit dem Generator G_1 geschehen, da $\frac{\Delta \nu}{\nu_R}$ für KH_2PO_4 nur ca. 5‰ beträgt. Bei einer Resonanzfrequenz von 10^5 Hertz würde

dies nämlich bei einer Messgenauigkeit von 2% für $\Delta\nu$ eine Ablesegenauigkeit von 10 Hertz oder $0,1\text{‰}$ verlangen.

Diese Messgenauigkeit lässt sich nur erreichen, indem man die Frequenzdifferenz nicht direkt auf dem Hochfrequenz-Generator abliest, sondern auf einem Tonfrequenzgenerator. Dies geschah folgendermassen: Die z. B. 10^5 Hertz betragende Resonanzfrequenz wurde auf dem Generator G_1 mit Hilfe des Oszillographen KO_1 eingestellt. Auf dem Generator G_2 wurde dann die Frequenz 99950 Hertz eingestellt und diese Frequenz durch den Tongenerator und den Verstärker V_3 mit 50 Hertz moduliert. Das Seitenband $99950 + 50 = 10^5$ wird dann auf die Vertikalablenkplatten des Kathodenstrahloszillographen KO_2 gegeben. Da auf den Horizontalablenkplatten von KO_2 die 10^5 Hertz von G_1 angeschlossen sind, würde auf dessen Schirm als Überlagerungsfigur eine

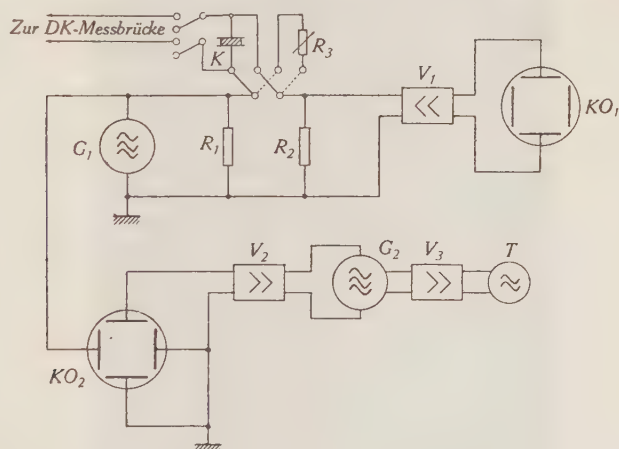


Fig. 3.

Messschaltung.

Ellipse entstehen, wenn nicht auch noch die Grundfrequenz von G_1 und das andere Seitenband vorhanden wären. So erhalten wir eine Ellipse mit einem Untergrund, wie die als Fig. 4 wiedergegebene Photo zeigt.

Nun wird mit G_1 und KO_1 die Antiresonanz des Kristalls eingestellt, die z. B. bei 100500 Hertz liege. Die Ellipse auf KO_2 ist nun verschwunden, kann aber wieder eingestellt werden, durch Änderung der Tonsummereinstellung von 50 auf 550 Hertz. Auf diese Weise lässt sich der Abstand Antiresonanz-Resonanz = $550 - 50 = 500$ Hertz sehr genau messen und überdies lässt sich die Resonanzfrequenz selber (ausser eines einzigen Anschlusspunktes) auch

am Tonsummer (kHz-Einstellung) ablesen, da der Vergleichsgenerator für eine ganze Messreihe unverändert gelassen wurde.

Um bei allen Messungen denselben Faktor a resp. G in Gleichung (4) zu haben, wurden nur quadratische Platten (Länge/Breite = 1) gemessen und überdies wurden die endgültigen Messungen an geometrisch genau identischen Kristallplatten vorgenommen. Die Dimensionen waren $a \times a \times c = 1,46 \times 1,46 \times 0,09 \text{ cm}^3$.

Da bei einer bestimmten Temperatur sowohl die Frequenzen als auch die DK gemessen werden mussten, konnte der Kristall einfach auf die DK -Messbrücke umgeschaltet werden (Fig. 3).



Fig. 4.

Die Größen des Ersatzschemas lassen sich alle aus diesen beiden Messungen berechnen mit Ausnahme des Widerstands R . Um diesen zu bestimmen, mussten wir den Kristall ersetzen durch einen ohmschen Widerstand R_3 in Fig. 3 und diesen so lange einregulieren, bis er gleich viel Strom durchliess wie der Kristall bei der Resonanzfrequenz. Der so gefundene Widerstand R_3 stimmt dann überein mit dem Widerstand R des Ersatzschemas.

Als Rohmaterial für die Kristallplatten kamen nur vollständig klare und fehlerfreie, selbstgezüchtete Kristallexemplare in Frage.

3. Messresultate.

In Fig. 5 ist der von uns gemessene Verlauf der $DK \epsilon_c$ von KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in Funktion der Temperatur aufgetragen. Ein Vergleich mit den früheren Messungen von Busch¹⁰⁾ zeigt, bis auf Abweichungen, im Absolutbetrag denselben Temperaturverlauf. Oberhalb $+30^\circ \text{C}$ zeigt KH_2PO_4 schon eine so grosse Leitfähigkeit, dass dort keine genaue DK mehr angegeben werden kann.

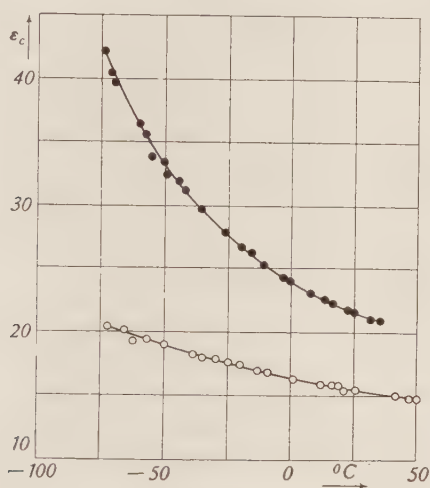


Fig. 5.

●—● KH_2PO_4 ○—○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Der Temperaturgang der Resonanz- und Antiresonanzfrequenz von KH_2PO_4 ist aus Fig. 6 ersichtlich und verläuft im Prinzip analog zu demjenigen von Seignettesalz¹¹⁾¹²⁾: Oberhalb des oberen Curiepunkts durchläuft die Resonanzfrequenz ein Maximum (bei Seignettesalz wegen Schmelzpunkt nicht erreichbar) und bei der Curietemperatur ein scharfes Minimum. Diese Analogie zwischen Seignettesalz und KH_2PO_4 wurde bereits von LÜDY¹²⁾ beobachtet und von MATTHIAS¹³⁾ als analog zum sog. AE -Effekt (E = Elastizitätsmodul) bei den Ferromagnetika erkannt; ein gewisser Unterschied besteht nur darin, dass bei den Seignetteelektrika die Temperatur und der absolute Betrag des Maximalwertes stark abhängig sind von den äusseren Schaltanordnungen (Luftspalteffekt).

Für KH_2PO_4 interessierte uns dieses Frequenzmaximum nicht mehr da es bereits früher untersucht worden ist¹²⁾¹⁴⁾¹⁵⁾. Qualitative Untersuchungen mit flüssiger Luft zeigten immerhin, dass

der von uns bei -73°C gemessene Wert der Resonanzfrequenz bereits den Maximalwert darstellt (Fig. 6).

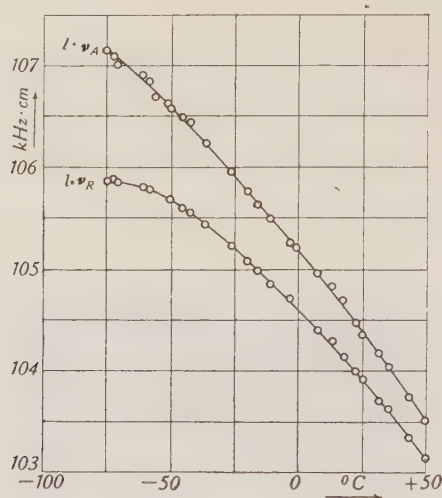


Fig. 6.

Resonanz und Antiresonanz von KH_2PO_4 .

Interessanterweise fanden wir auch bei $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ein ähnliches Verhalten (Fig. 7) und zwar liegt hier das Maximum sogar

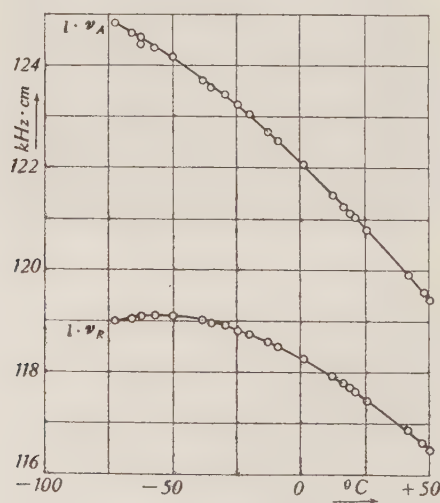


Fig. 7.

Resonanz und Antiresonanz von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

noch bei einer höheren Temperatur als bei KH_2PO_4 nämlich bei -55°C . Der Zusammenhang dieses Maximums bei $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mit der bei -118°C eintretenden Umwandlung (welche zur Zersplittung aller $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Kristalle führt¹⁰⁾) resp. mit einer eventuellen Curietemperatur soll später diskutiert werden.

Die Bestimmung der Moduln d_{36} geschah mit Hilfe der Gleichung (4). Die geometrische Konstante G muss, wie bereits erwähnt, durch Anschluss an einen bereits bekannten Wert für d_{36} gefunden werden. Der genaueste Wert für d_{36} von KH_2PO_4 bei Zimmertemperatur dürfte derjenige von SPITZER⁴⁾ sein ($d_{36} = 62,8 \cdot 10^{-8}$ cgs). Daraus berechnet sich G für KH_2PO_4 aus $\varrho = 2,338$; $l = 1,46$ cm; $\Delta\nu = 325$ Hz; $\nu_R = 71325$ Hz; $\epsilon_c = 22,15$ zu $G_K = 0,09905$. Mit Hilfe dieser Zahl und unserem gemessenen Temperaturverlauf der DK (Fig. 5) und dem Temperaturverlauf der Resonanz- und Antiresonanzfrequenz (Fig. 6) lässt sich nun d_{36} von KH_2PO_4 in Funk-

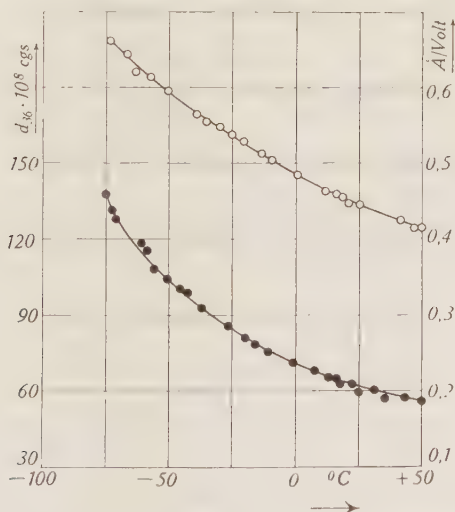


Fig. 8.

Piezomodul d_{36} ●—●—● KH_2PO_4 ○—○—○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

tion der Temperatur berechnen. In Fig. 8 ist das Resultat eingezeichnet. Unsere Messungen stimmen mit den früheren Messungen 1)²⁾ 3) innerhalb der Messgenauigkeiten überein, sind aber wesentlich genauer (ca. 2%), da bei den früheren Messungen das Hauptgewicht auf dem Temperaturverlauf bei tieferen Temperaturen lag.

Für den Piezomodul d_{36} von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ liegen bisher einzig zwei Messresultate von SPITZER⁴⁾ bei Zimmertemperatur vor nämlich $135,9 \cdot 10^{-8}$ cgs und $137,5 \cdot 10^{-8}$ cgs; Mittelwert: $136,7 \cdot 10^{-8}$ cgs.

Unsere Messungen an dieser Substanz (Fig. 5 und 7) würden uns im Prinzip erlauben mit Hilfe der an KH_2PO_4 bestimmten und natürlich auch für $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ gültigen Geometriekonstanten G_K den Temperaturverlauf von d_{36} zu berechnen. Statt dessen legen wir

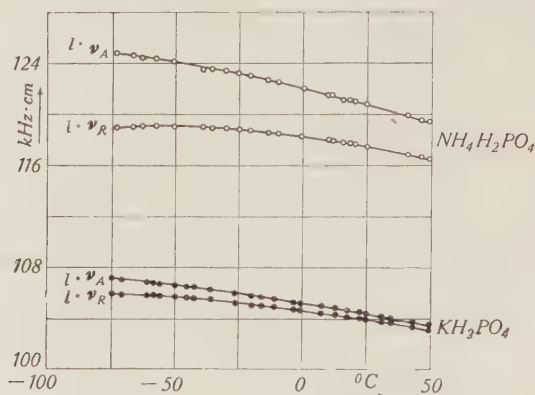


Fig. 9.

Resonanz und Antiresonanz von KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

● ● ● KH_2PO_4 ○ ○ ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

unserer Auswertung wieder den Wert von SPITZER bei Zimmertemperatur zugrunde und bestimmten nochmals G . Wir erhielten $G_N = 0,1016$, d. h. einen um 2,6% höheren Wert als für G_K . Für die

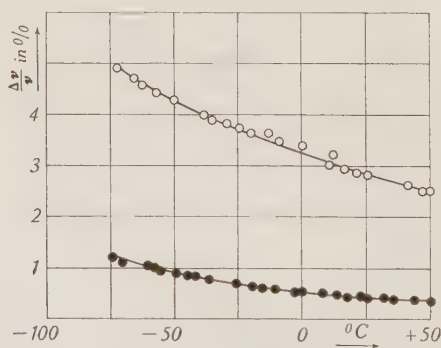


Fig. 10.

Relativer Frequenzabstand Resonanz-Antiresonanz.

● ● ● KH_2PO_4 ○ ○ ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Piezomoduln bedeutet dies eine Übereinstimmung unseres Wertes mit dem mittleren SPITZER'schen Wert auf 1,3%, wobei zu berücksichtigen ist, dass bereits die beiden Werte von SPITZER um 1,18% voneinander abweichen. (Aus dieser Übereinstimmung ergibt sich

auch, dass unsere DK-Werte für KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ relativ zueinander auf mindestens 2,6% genau gemessen sind.)

Untersucht man welcher Grösse in Gleichung (4) es zuzuschreiben ist, dass der Piezomodul d_{36} von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ rund doppelt so gross ist wie derjenige von KH_2PO_4 , so findet man, dass der wesentlich grössere Abstand Resonanz-Antiresonanz dafür verantwortlich ist. Zur Veranschaulichung dieser auffallenden Tatsache haben wir in Fig. 9 die entsprechenden Kurven zusammengestellt.

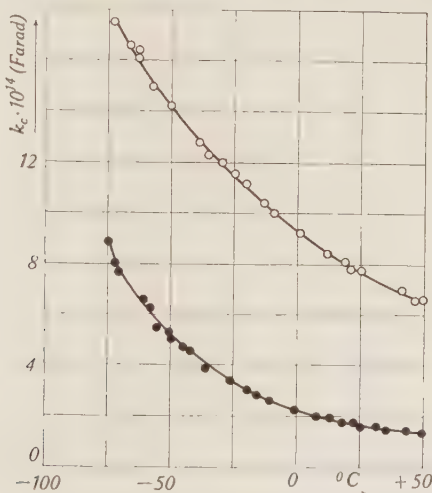


Fig. 11.

Koeffizient der Seriekapazität.

●—● KH_2PO_4 ○—○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Solch grosse Resonanz-Antiresonanz-Abstände sind technisch interessant für die Herstellung von Breitband-Kristallfiltern⁵⁾. Das Verhältnis $\frac{\Delta \nu}{\nu_R}$ (Fig. 10) ist massgebend für die maximale relative Durchlassbreite reiner Kristallfilter.

Wichtig für solche Kristallfilter sind auch die Grössen des Erstschemas:

$$C_s = \frac{8 \cdot d^2}{\pi^2 \cdot s} \frac{BL}{D} \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} = k_c \cdot \frac{BL}{D} \text{ FARAD}$$

$$L = \frac{\rho \cdot s^2}{8 \cdot d^2} \frac{LD}{B} \cdot 9 \cdot 10^{11} = k_L \cdot \frac{LD}{B} \text{ HENRY}$$

L = Länge des Kristalls B = Breite des Kristalls D = Dicke des Kristalls

und hauptsächlich die sog. Güte $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C_s}}$.

In Fig. 11, 12 und 13 sind diese Grössen in ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt. Für Q ist dabei zu bemerken, dass es ver-

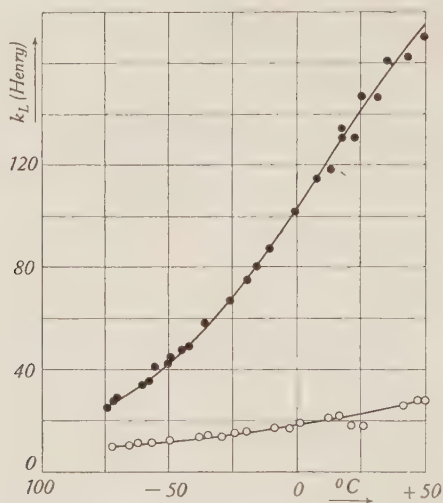


Fig. 12.

Koeffizient der Selbstinduktion:
 ●—●—● KH_2PO_4 ○—○—○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

schiedene Faktoren gibt, die die Güte reduzieren, wie z. B. Schallabstrahlung durch die Halterung und die umgebende Luft, zusätz-

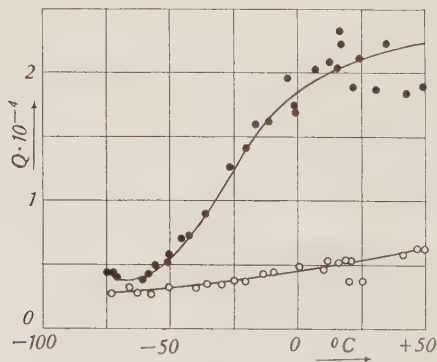


Fig. 13.

Gütefaktor.

●—●—● KH_2PO_4 ○—○—○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

liche Dämpfung durch die im Vakuum aufgedampfte Goldelektrode, nicht genau zentrale Halterung der Platte. Der Einfluss all dieser

Faktoren konnte von uns nicht genauer untersucht werden und die angegebene Güte stellt somit sicher nicht die maximal erreichbare dar.

Zum Schluss sei noch der Temperaturkoeffizient $\frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial T}$ der Resonanzfrequenz der beiden untersuchten Kristallsorten angegeben (Fig. 14). Am interessantesten sind natürlich Null-Temperaturkoeffizienten, wie man sie bekanntlich bei Quarz durch geeignete

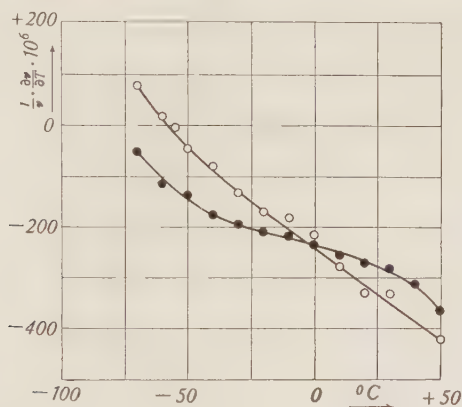


Fig. 14.

Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz.

●—● KH_2PO_4 ○—○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Schnitttrichtungen erreichen kann. Unsere Kristalle besitzen zwar auch Nulltemperaturkoeffizienten, aber leider nicht bei Zimmertemperatur. Die Nulltemperaturkoeffizienten lassen sich durch vorgeschaltete Kapazitäten zwar verschieben, aber nur gegen noch tiefere Temperaturen. Legt man grossen Wert auf einen Nulltemperaturkoeffizienten bei Zimmertemperatur, so muss man statt der hier untersuchten Substanzen KD_2PO_4 -Kristalle verwenden¹⁶⁾.

Physikalisches Institut der E.T.H.

Literaturverzeichnis.

- 1) LÜDI, Zschr. für Physik, 1939, 113, 302.
- 2) BANTLE und CAFLISCH, HPA., 1943, XVI, 235.
- 3) VON ARX und BANTLE, HPA., 1944, XVII, 298.
- 4) SPITZER, Diss. Göttingen, 1938.
- 5) BANTLE, MATTHIAS, SCHERRER, Schweiz. Archiv 1945, 11, 161.
MATTHIAS und SCHERRER, HPA., 1943, XVI, 432.

- ⁶⁾ Cady, Proc. Inst. Radio Engrs NY, 1922, 10, 83.
 - ⁷⁾ Van Dyke, Proc. Inst. Radio Engrs NY, 1928, 16, 742.
 - ⁸⁾ West, Zschr. Krist. 1930, 74, 306.
 - ⁹⁾ Müller, Phys. Rev. 1940, 57, 829.
 - ¹⁰⁾ Busch, HPA., 1938, XI, 269.
 - ¹¹⁾ Mason, Phys. Rev. 1939, 55, 775.
 - ¹²⁾ Lüdi, HPA., 1942, XV, 528.
 - ¹³⁾ Matthias, HPA., 1943, XVI, 99.
 - ¹⁴⁾ Bantle, HPA., 1943, XVI, 207.
 - ¹⁵⁾ Mähly, Diplomarbeit ETH., 1944.
 - ¹⁶⁾ Bantle, HPA., 1945, XVIII, 245.
-

Der Zerfall des UZ und die UX₂-UZ-Isomerie

von H. Bradt und P. Scherrer.

(12. IV. 1945.)

Zusammenfassung. Mit dem magnetischen Halbkreispektrographen wurde das β -Spektrum des UZ ausgemessen und die obere Grenze des intensiveren weichen Partialspektrums zu $E_I = (0,45 \pm 0,03) \text{ MeV}$ bestimmt. (β, γ) -Koinzidenzmessungen ergaben für die absolute Intensität der 0,8 MeV- γ -Strahlung des UZ den Wert $(1,8 \pm 0,2)$ Quanten pro Zerfall. Eine Richtungskorrelation der zwei beim häufigeren UZ-Zerfall (weiches Partialspektrum) sukzessiv emittierten Quanten ist nicht nachweisbar. Die Untersuchung der vom UZ ausgesandten Strahlung bestätigt das von FEATHER und BRETSCHER aufgestellte Schema des UZ-Zerfalls und zeigt, dass UX₂ der angeregte metastabile Zustand, UZ der Grundzustand des Pa²³⁴ ist.

Im β -Spektrum des UX konnten zwei sehr schwache β -Linien von 372 keV und 387 keV nachgewiesen werden, die als *L*- und *M*-Konversionslinien einer vom UX₂ emittierten, sehr stark konvertierten $(0,394 \pm 0,005) \text{ MeV}$ - γ -Strahlung anzusehen sind. Durch Aussendung dieser Strahlung geht das normalerweise durch Aussendung eines Zerfallselektrons sich umwandelnde UX₂ in 0,15% aller Fälle in den Grundzustand UZ über. Die beobachtete γ -Lebensdauer des UX₂ ist in guter Übereinstimmung mit der für einen Drehimpulsunterschied $J_{UZ} - J_{UX_2} = 5 \hbar$ und für eine Anregungsenergie $E_{UX_2} - E_{UZ} = 0,394 \text{ MeV}$ theoretisch berechneten Lebensdauer.

I. Einleitung.

Die von HAHN¹⁾ im Jahre 1921 entdeckte Isomerie der zwei β -aktiven Pa²³⁴₉₁-Kerne UX₂ und UZ mit den Halbwertszeiten 1,14 min und 6,7 h ist der am längsten bekannte Fall von Kernisomerie. Aber gerade bei diesem Isomerenpaar ist das Zerfallschema verhältnismässig kompliziert und in den Einzelheiten noch nicht genügend aufgeklärt worden. Die letzte genaue Untersuchung der Strahlung des UZ wurde im Jahre 1938 von FEATHER, BRETSCHER und DUNWORTH²⁾³⁾ veröffentlicht. Um durch Vervollständigung der Messungen dieser Autoren zu genaueren quantitativen Aussagen über das von FEATHER und BRETSCHER²⁾ aufgestellte Niveauschema des UZ-Zerfalls zu gelangen, wurde die β - und γ -Strahlung des UZ, insbesondere unter Verwendung der Koinzidenzmethode, untersucht. Unter anderem sollte auch definitiv entschieden werden, welches der beiden Isomere UX₂ und UZ den Grundzustand des Pa²³⁴ darstellt.

II. Trennung des UZ vom UX.

Für die chemische Trennung des UZ (Pa) vom UX₁ (Th) wurde das Verfahren von GUY und RUSSELL⁴⁾ gewählt. Dabei war besonders zu berücksichtigen, dass, um für den magnetischen β -Spektrographen geeignete UZ-Präparate herzustellen, nur wenige mg Tantalsäure als Trägersubstanz verwendet werden durften. Eine dieser Bedingung angepasste Arbeitsvorschrift ist von E. JACOBI, der auch die chemischen Operationen ausführte, ausgearbeitet worden; sie wird an einem anderen Ort²⁸⁾ mitgeteilt werden.

Als Ausgangssubstanz standen einige Kilogramm UO₂ zur Verfügung, welche in Uranylнитrat, das hernach in Äther gelöst wurde, umgewandelt werden mussten. Das UX wurde mit Thorium als Trägersubstanz vom Uran getrennt, daraufhin das UZ vom UX₁ mit 2—5 mg Tantal als Trägersubstanz. Die Reinigung des UZ von Spuren Thorium geschah schliesslich durch mehrmaliges Umschmelzen mit KHSO₄. Die Verunreinigung mit UX, d. h. das Verhältnis der Zahl der pro sec zerfallenden UX₁-Atome zur Zahl der pro sec zerfallenden UZ-Atome im Zeitpunkt der Trennung des UZ vom UX₁ konnte so bis auf 0,2% herabgedrückt werden. Um den Grad der Reinheit zu bestimmen, ist es nicht nötig, jedesmal das Abklingen der UZ-Aktivität abzuwarten. Da die β -Strahlung des nach wenigen Minuten mit dem UX₁ im Gleichgewicht befindlichen UX₂ sehr viel durchdringender ist als die UZ- β -Strahlung, erlaubt die Messung der β -Aktivität der UZ-Präparate mit einem sehr dünnwandigen Zählrohr (Zählrohrfenster bedeckt von 8μ Al) mit und ohne vorgeschalteten Standardabsorber (28,3 mg/cm² Al) eine rasche Bestimmung der Reinheit dieser Präparate.

Mit Hilfe von (β, γ)-Koinzidenzmessungen (siehe V.) konnte die absolute Intensität der UZ-Präparate, die untereinander durch Messung der Intensität ihrer γ -Strahlung verglichen wurden, leicht bestimmt werden. Das intensivste Präparat, welches für die Messung des kontinuierlichen β -Spektrums verwendet wurde, enthielt zur Zeit der Abtrennung $1,2 \cdot 10^9$ UZ-Atome, entsprechend $N = 35000$ Zerfallsprozessen des UZ pro sec. Legen wir für das Verzweigungsverhältnis UZ : UX₂ den Wert $\kappa = 1,5 \cdot 10^{-3}$ (FEATHER und BRETSCHER) zugrunde, so ist dies die Zahl der UZ-Atome, die sich mit $4,7 \text{ kg } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ im radioaktiven Gleichgewicht befinden; das Gewicht des in Äther gelösten Uranylнитrates betrug etwa 8 kg. Wird das Abklingen des UX₁ in der Zeit zwischen der Trennung des UX₁ vom Uran und der Trennung des UZ vom UX₁ berücksichtigt, so ergibt sich, dass bei den zahlreichen

Operationen, die erforderlich waren, um das UZ mit wenigen mg Trägersubstanz rein aus dem im Äther gelösten Uranylnitrat herauszuziehen, nur etwa 30% verloren gingen.

III. Das β -Spektrum des UZ.

Das Betaspektrum des UZ ist mit der Wilsonkammer von LECOIN⁵⁾ gemessen worden; es ist offensichtlich komplex, wie dies auch die Absorptionskurve der UZ- β -Strahlen deutlich zeigt. Die Messung des UZ- β -Spektrums mit dem magnetischen Spektrographen erwies sich als recht mühsam, da die Intensität der aus dem zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial zu gewinnenden UZ-Quellen für diesen Zweck nur knapp ausreichend war. Der magnetische Spektrograph, der die Registrierung der Elektronen mit Koinzidenzzählrohren erlaubt, ist früher beschrieben worden (BRADT,

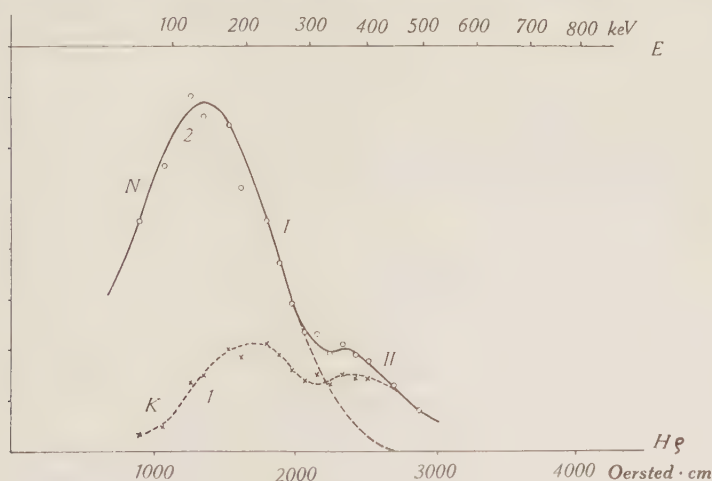


Fig. 1.

β -Spektrum des UZ.

1. Unkorrigierte Messwerte (Zählrohrkoinzidenzen). 2. Impulsspektrum.

HEINE und SCHERRER⁶⁾). Die Messung des Spektrums durch Zählung der Koinzidenzen statt durch Zählung der Einzelstösse des von den Elektronen zuerst durchsetzten Zählrohrs erwies sich hier als vorteilhaft, da nur so der zu messende Effekt wesentlich grösser war als der Nulleffekt: die maximale Koinzidenzhäufigkeit mit UZ-Quelle betrug $K_{\max} = 9$ Koinz./min, der Koinzidenz-Nulleffekt $K_0 = 1,6$ Koinz./min; hingegen betrug die maximale Einzelstosszahl $Z_{\max} = 26$ Stösse/min, der Nulleffekt des einzelnen Zählrohrs $Z_0 = 16,3$ Stösse/min.

Um aus der gemessenen Koinzidenzhäufigkeit K (Fig. 1, Kurve 1), der Zahl der registrierten Koinzidenzen nach Abzug des Nulleffekts und Korrektur bezüglich des zeitlichen Abfalls der UZ-Intensität, die Energieverteilung der Zerfallselektronen N zu ermitteln, sind folgende Umrechnungen notwendig:

1. Infolge *Streuung* in der Eintrittsfolie und im ersten Zählrohr selbst ist das Verhältnis K/Z unterhalb von etwa 500 keV von der Energie abhängig. Die Koinzidenzzahl K wurde daher umgerechnet auf die Einzelstosszahl Z des von den Elektronen zuerst durchsetzten Zählrohrs. Zu diesem Zweck wurde mit einer intensiven UX_2 -Quelle das Verhältnis K/Z in Funktion von $H\varrho$ gemessen.

2. Um auch die *Absorption* zu berücksichtigen, wurden die so ermittelten Werte der Stosszahl Z dividiert durch die Durchlässigkeit der das Zählrohrpaar abschliessenden Cellophanfolie von $1,1 \text{ mg/cm}^2$ Dicke. Die Durchlässigkeit derselben wurde nach MARTIN und TOWNSEND⁷⁾ berechnet.

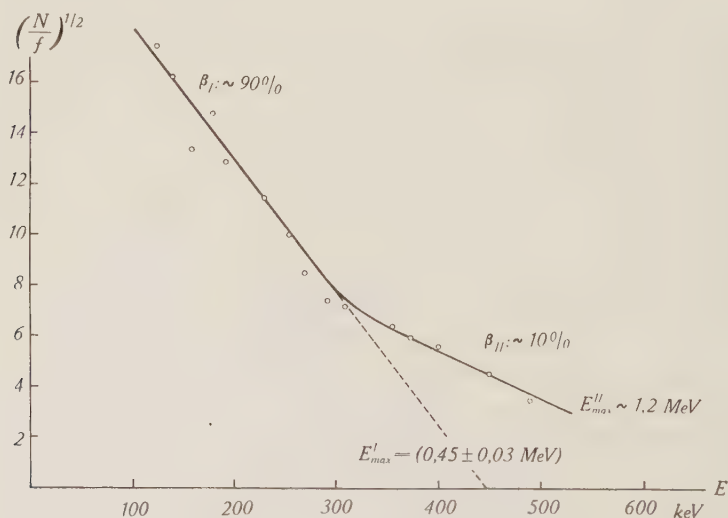


Fig. 2.
β-Spektrum des UZ. Fermidiagramm.

3. Um die Impulsverteilung der β -Strahlen zu erhalten, wurden die korrigierten Stosszahlen schliesslich noch durch $H\varrho$ dividiert.

Danach ergibt sich die Impulsverteilung der UZ- β -Strahlen der Kurve 2 von Fig. 1. Unterhalb von etwa 150 keV machen sich noch störende Effekte, wie Rückstreuung am Präparatträger

(Kohle), bemerkbar, die hier nicht berücksichtigt wurden. Das Maximum des Spektrums liegt bei etwa 140 keV. Die Zusammensetzung des β -Spektrums aus zwei *Partialspektren* ist offensichtlich.

Im *Fermidiagramm* (Fig. 2) gruppieren sich bis $E = 300$ keV die korrigierten Messwerte um eine Gerade. Die Verlängerung dieser Fermigeraden bis zum Schnitt mit der Abszissenachse ergibt als obere Grenze dieses weichen Partialspektrums I, das nach Ausweis des Sargent-Diagramms (ΚΟΥΥΜΑ⁸) einem *erlaubten* Übergang entspricht, den Energiewert

$$E_I = (0,45 \pm 0,03) \text{ MeV}$$

Die maximale Energie des schwachen energiereichen Partialspektrums II konnte aus Intensitätsgründen nicht bestimmt werden. Nach FEATHER und BRETSCHER beträgt die Reichweite der UZ-Betastrahlen in Aluminium $R \sim 0,5 \text{ g/cm}^2$, entsprechend einer oberen Grenze des Partialspektrums II von

$$E_{II} = 1,2 \text{ MeV}^*)$$

Der gleiche Wert ergibt sich, wenn wir zu E_I die mittlere Quantenenergie der sehr homogenen γ -Strahlung (siehe IV) addieren. Das *Intensitätsverhältnis* der Partialspektren I und II ist nach Fig. 1 etwa gleich 10 : 1.

IV. Die γ -Strahlung des UZ.

Die Absorptionskurve der UZ- γ -Strahlung fällt nach FEATHER und BRETSCHER exponentiell mit dem Absorptionskoeffizienten $\mu_{\text{Pb}} = (0,087 \pm 0,005) \text{ cm}^2/\text{g}$ ab, entsprechend einer Quantenenergie von $(0,80 \pm 0,05) \text{ MeV}$ (GENTNER⁹). Diese Energie ist nun gerade von der Größenordnung der Energie derjenigen γ -Strahlung, deren K- und L-Konversionslinien im β -Spektrum des UX beobachtet worden sind (BRADT, HEINE und SCHERRER⁶). Aus Intensitätsgründen können diese 0,782 MeV- und 0,822 MeV- γ -Linien nicht *allein* dem UZ zugeordnet werden. Es blieb zu untersuchen, ob das UZ diese Linien überhaupt emittiert, wie dies von MARSHALL¹⁰)

*) FEATHER und BRETSCHER stellen zwar fest, dass bei Analyse des UZ-Spektrums in zwei Partialspektren die Absorptionskurve der β -Strahlen relativ am besten wiedergegeben wird durch eine Superposition zweier Standard-Absorptionskurven, die einer Analyse in Partialspektren von $E_I = 0,56 \text{ MeV}$ und $E_{II} = 1,55 \text{ MeV}$ Maximalenergie im Intensitätsverhältnis 17 : 1 entspricht. Dieser Wert von E_{II} ist aber entschieden zu hoch, da eine intensive 1,0 MeV-Komponente der UZ-Gammastrahlung (entsprechend der Differenz der Maximalenergien) nicht beobachtet wird (siehe IV.).

angenommen wird, oder ob sie ausschliesslich vom isomeren UX_2 ausgesandt werden.

Letzteres muss von vornherein als wahrscheinlich gelten, da infolge der, zur Erklärung der langen Lebensdauer τ_γ des metastabilen Zustands anzunehmender Drehimpulsdifferenz $J_{UZ} - J_{UX_2} = 5\hbar$ (siehe IX) der β -Übergang zum *gleichen* angeregten Niveau des U_{II} für eines der beiden Isomere UZ und UX_2 hoch verboten sein sollte.

Auffallend⁶⁾ an den 0,782 MeV- und 0,822 MeV- γ -Linien des UX ist ihre ausserordentliche grosse Konversionswahrscheinlichkeit $N_K^e/N^q \geq 0,36$, $N_L^e/N^q \geq 0,10$: obwohl *höchstens* etwa $N^q = 1,2 \cdot 10^{-2}$ Quanten dieser Energie vom UX pro Zerfall ausgesandt werden, beträgt die Zahl der aus der K -Schale ausgelösten Konversionselektronen $N_K = 4,3 \cdot 10^{-3}$, die Zahl der aus der L -Schale ausgelösten Konversionselektronen $N_L = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Elektronen pro Zerfall. UZ emittiert (siehe V) beim normalen β -Zerfall (Partialspektrum I) sukzessiv nacheinander zwei Quanten von etwa 0,8 MeV. Gehörte eines dieser Quanten zur 0,782 MeV- oder zur 0,822 MeV-Linie, so müssten pro Zerfall des UZ etwa 0,3 K -Konversionselektronen von 0,666 MeV resp. 0,706 MeV ausgesandt werden. Eine so ungemein intensive β -Linie bekannter Energie wäre natürlich auch mit einer verhältnismässig schwachen Quelle im magnetischen Spektrographen leicht nachweisbar.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde mit einer UZ -Quelle, deren Intensität von der gleichen Grössenordnung war wie die Intensität der für die Messung des kontinuierlichen UZ - β -Spektrums verwendeten Quelle, nach solchen Linien gesucht. Aber weder bei 0,666 MeV, noch bei 0,706 MeV, noch überhaupt im Bereich 0,65 MeV bis 0,90 MeV konnte auch nur eine Andeutung einer intensiven Konversionslinie beobachtet werden. Die 0,782 MeV- und 0,822 MeV- γ -Strahlung ist demnach *nur dem* UX_2 , nicht auch dem UZ zuzuordnen.

Aus dem Absorptionskoeffizienten lässt sich für die Quantenenergie der UZ - γ -Strahlung nur ein mittlerer Energiewert entnehmen. Die Energien der verschiedenen Komponenten der UZ - γ -Strahlung könnten sehr beträchtlich voneinander abweichen, ohne dass sich dies in der Absorptionskurve in einem merklichen Abweichen vom exponentiellen Verlauf bemerkbar machen würde (siehe z. B. ROBERTS, DOWNING und DEUTSCH¹¹⁾). Eine Methode, die nicht nur eine mittlere Energie, sondern auch die Energie der härtesten Komponente zu bestimmen gestattet, ist die Messung der Absorption der Comptonelektronen, die durch die γ -Strahlung aus einer Aluminiumplatte ausgelöst werden, nach BOTHE (Fig. 3). Wird

die Zahl der Koinzidenzen der beiden Elektronenzählrohre in Funktion der Dicke d der zwischen sie eingeschalteten Absorber aufgetragen, so ist die Halbwertsdicke dieser Absorptionskurve ein Mass für die mittlere Energie der γ -Strahlung; der Endpunkt der Kurve,

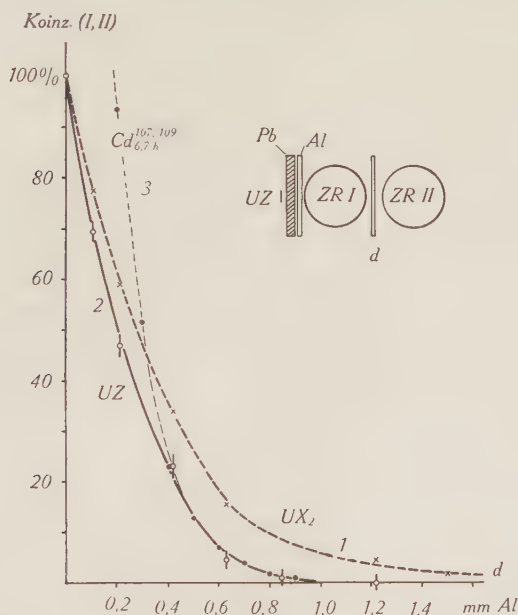


Fig. 3.

Absorption der Compton-Elektronen der UZ- und der UX_2 - γ -Strahlung.

d. h. die Reichweite der Sekundärelektronen, ist ein Mass für die Energie der härtesten Komponente. Die Beziehung zwischen der Quantenenergie und der Reichweite der Sekundärelektronen (CURRAN, DEE und PETRILKA¹²) ist praktisch genau linear. Sie wurde für die verwendete Anordnung (Aluminium-Zählrohre von $104\ \mu$ Wandstärke, 2,5 cm Durchmesser in 3 cm Achsendistanz) festgelegt durch die Bestimmung der Reichweite $R = (4,25 \pm 0,1)$ mm Al der Sekundärelektronen der 2,62 MeV- γ -Strahlung des ThC'' und der Reichweite $R = (1,25 \pm 0,05)$ mm Al der Sekundärelektronen der 0,846 MeV- γ -Strahlung des $6,7\ h\text{-}Cd^{107,109}$. Die durch diese Messpunkte gelegte Gerade fällt zusammen mit der Eichgeraden von CURRAN, DEE und PETRILKA.

Fig. 3 zeigt, dass die γ -Strahlung des UZ entschieden weicher ist als die γ -Strahlung des isomeren UX_2 . Nehmen wir für die letztere nach STAHEL und COUMOU¹³) einen mittleren Energiewert von

0,95 MeV an, so ergibt sich für die UZ- γ -Strahlung aus dem Vergleich der Halbwertsdicken eine mittlere Energie von $\bar{E}_\gamma = 0,75$ MeV, in Übereinstimmung mit dem durch Absorptionsmessung der γ -Strahlung bestimmten Wert $(0,80 \pm 0,05)$ MeV. Die Reichweite der UZ-Comptonelektronen konnte nicht genau bestimmt werden, da für eine solche Messung die zur Verfügung stehende UZ-Quelle nicht intensiv genug war. Der Vergleich der Absorptionskurve der UZ-Comptonelektronen (Kurve 2 der Fig. 3) mit der Absorptionskurve der Comptonelektronen der γ -Strahlung des $6,7 \text{ h-Cd}^{107.109}$ (0,846 MeV Kern- γ -Strahlung plus 0,51 MeV Annihilationsstrahlung, Kurve 3 der Fig. 3) zeigt, dass die Energie der härtesten Komponente der UZ- γ -Strahlung etwa 0,80 MeV bis 0,85 MeV beträgt. Die UZ- γ -Strahlung ist also verhältnismässig homogen.

Für die *Reichweite der Comptonelektronen der UX₂- γ -Strahlung* (nur der Anfang der Absorptionskurve der Sekundärelektronen ist in Fig. 3, Kurve 1 wiedergegeben) ergibt die Messung den Wert $R = (2,35 \pm 0,1)$ mm Al, entsprechend einer Energie der härtesten Komponente der UX₂- γ -Strahlung von $E = (1,50 \pm 0,05)$ MeV. Zum gleichen Energiewert führt die mit einem zwischen den Koinzidenzzählrohren befindlichen Absorber von $d = 0,8$ mm Al durch Variation der Dicke des zwischen der Quelle und dem Zählrohrpaar befindlichen Bleifilters bestimmte Absorptionskurve der härtesten Komponente der UX- γ -Strahlung. (Mit $d = 0$ ergibt eine gleiche Absorptionsmessung den einer Energie von 0,95 MeV entsprechenden Absorptionskoeffizienten.) Da die Intensität der 1,5 MeV-Komponente erheblich grösser ist als die nach KNIPP und UHLENBECK theoretisch berechnete Intensität des Spektrums der inneren Bremsstrahlung oberhalb 1 MeV (siehe⁶), so ist diese Komponente als Kern- γ -Strahlung (γ -Linie) anzusehen.

V. Die Bestimmung der absoluten Intensität der UZ- γ -Strahlung durch (β, γ)-Koinzidenzmessungen.

Die genaue Bestimmung der absoluten Intensität einer γ -Strahlung, d. h. der Anzahl der pro Zerfall ausgesandten Quanten, kann in einfachen Fällen mit Hilfe von (β, γ)-Koinzidenzmessungen ausgeführt werden. Da die γ -Strahlung des UZ weitgehend homogen ist, und da bei Vorschaltung dünner Absorberfolien vor das $8 \mu\text{-}\beta$ -Zählrohr die (β, γ)-Koinzidenzrate $\frac{K_{\beta, \gamma}}{Z_\beta}$ unverändert bleibt, kann diese Methode beim UZ angewandt werden.

Es sei:

N = die Zahl der pro sec im aktiven Präparat zerfallenden UZ-Atome.

f = die Zahl der im Mittel pro Zerfall vom UZ-Kern ausgesandten Quanten.

- $\alpha = \frac{\Omega}{4\pi}$ der relative, von Quelle und Zählrohr aufgespannte Raumwinkel.
 ε = die mittlere Sensibilität des γ -Zählrohrs für die UZ-0,8 MeV- γ -Strahlung.
 d = die effektive Wandstärke des γ -Zählrohrs.
 $w_\gamma = \alpha \varepsilon e^{-\mu d}$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein γ -Quant im γ -Zählrohr registriert wird.
 w_β = die Wahrscheinlichkeit, dass ein emittiertes Elektron im β -Zählrohr registriert wird.

Dann ist

$$Z_\beta = N w_\beta$$

$$Z_\gamma = N f w_\gamma = N f \alpha \varepsilon e^{-\mu d}$$

Die Zahl der (β, γ) -Koinzidenzen hängt natürlich von der Art der Kopplung der β - mit den γ -Strahlen ab. Nehmen wir vorderhand an, dass *jeder* β -Zerfall zur Aussendung von f Quanten führt, so ist in diesem Fall

$$K_{\beta, \gamma} = N w_\beta \cdot f w_\gamma$$

Aus den drei zu messenden Grössen Z_β , Z_γ und $K_{\beta, \gamma}$ lassen sich also in diesem einfachsten Fall N , w_β und $f \cdot w_\gamma$ berechnen:

$$\frac{K_{\beta, \gamma}}{Z_\gamma} = w_\beta \quad (1)$$

$$\frac{K_{\beta, \gamma}}{Z_\beta} = f w_\gamma \quad (2)$$

$$\frac{Z_\beta Z_\gamma}{K_{\beta, \gamma}} = N \quad (3)$$

Zum Nachweis der β -Strahlen wurde ein Zählrohr verwendet, welches ein mit einer 8μ -Aluminiumfolie verschlossenes grosses Fenster besitzt. Als γ -Zählrohre wurden sowohl Zählrohre mit Bleikathode als auch Zählrohre mit Messingkathode, die noch mit

Tabelle 1
 γ -Zählrohr mit Messingkathode.

Messreihe	Z_β (min^{-1})	Z_γ (min^{-1})	$K_{\beta, \gamma}$ (min^{-1})	$\frac{K_{\beta, \gamma}}{Z_\gamma} = w_\beta$	N (sec^{-1})	$10^3 \cdot f w_\gamma$
1	6 330	77	$7,4 \pm 0,3$	0,096	1 100	$1,17 \pm 0,04$
2	17 700	239	$19,5 \pm 1,4$	0,082	3 600	$1,10 \pm 0,08$
3	24 200	260	$28,2 \pm 1,5$	0,108	3 740	$1,17 \pm 0,05$
						$f \cdot w_\gamma = 1,17 \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$

einem 1 mm-dicken Bleiblech umhüllt waren, verwendet. Das UZ befand sich mit einigen mg Ta_2O_5 auf einem Stück Filterpapier zwischen den beiden Zählrohren in einem Abstände vor dem Fen-

ster des β -Zählrohrs, der das Dazwischenschieben von Al-Folien gestattete. Tabelle 1 gibt das Resultat von drei verschiedenen Messreihen, bei denen sich die UZ-Quelle jeweils in etwas verschiedenem Abstände vor dem β -Zählrohr befand, wieder. Die Daten sind bezüglich des Nulleffekts, des zeitlichen Abklingens der Intensität, der geringen Verunreinigung mit UX, der zufälligen Koinzidenzen ($\tau = 2 \cdot 10^{-7}$ sec; siehe BRADT und SCHERRER¹⁴) korrigiert. Der sehr kleine Beitrag ($\sim 1\%$) der (γ, γ) -Koinzidenzen ist von der Zahl der beobachteten Koinzidenzen ebenfalls abgezogen.

Der Raumwinkel berechnet sich nach der Formel von NORLING¹⁵) zu $\alpha = 0,222$; der Absorptionsfaktor ist mit $\frac{\mu}{\rho} = 0,087 \text{ cm}^2/\text{g}$ Pb für Zählrohrwand + Bleimantel $e^{-\mu d} = 0,79$. Für die Zählrohrsensibilität setzen wir nach v. DROSTE¹⁶) und BRADT¹⁷)

$$\varepsilon = (3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$$

Damit berechnet sich die Nachweiswahrscheinlichkeit eines UZ- γ -Quants zu $w_\gamma = (0,66 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$, und nach dem Resultat von Tabelle 1 ergibt sich somit

$$f = (1,8 \pm 0,2) \text{ Quanten/Zerfall.}$$

Die Unsicherheit dieses Werts liegt in der Unsicherheit des Werts der Zählrohrsensibilität ε . Vom UZ werden also im Mittel nahezu zwei Quanten pro Zerfall ausgesandt.

VON FEATHER und BRETSCHER ist die absolute Intensität der UZ- γ -Strahlung durch Vergleich des Verhältnisses von β - und γ -Aktivität mit UZ und mit dem bekannten MsTh_2 zu $f = (1,50 \pm 0,25)$ Quanten/Zerfall bestimmt worden.

Das obige Resultat, das Ergebnis von Abschnitt VI, dass $f \cdot \frac{1}{w_\gamma} \frac{K_{\beta, \gamma}}{Z_\beta}$ unverändert bleibt, wenn die weichsten β -Strahlen durch dünne Aluminiumfolien absorbiert werden und die Tatsache, dass beim UZ keine 1,5 MeV- γ -Strahlung beobachtet wird, zeigen, dass *jeder* mit dem weichen Partialspektrum gekoppelte UZ-Zerfall zur Emission von zwei Quanten führt. Da die Differenz der Maximalenergien der beiden Partialspektren nur 0,75 MeV beträgt, ist der mit dem Partialspektrum II gekoppelte seltene Übergang mit der Emission von einem γ -Quant verbunden. Diese Verhältnisse sind in Fig. 9 dargestellt (siehe FEATHER und BRETSCHER²).

Die Messung des β -Spektrums ergab als Intensitätsverhältnis der beiden Partialspektren den ungefähren Wert 10 : 1; mit diesem

Wert kann jetzt nach Fig. 9 die Unsicherheit des experimentell bestimmten Werts von f , der dieses Schema bedingte, eingeschränkt werden:

$$f = 2 \cdot 0,9 + 1 \cdot 0,1 = 1,90$$

Setzen wir diesen Wert in die für ein einheitliches Spektrum streng richtige Gleichung (2) ein, so bleibt diese Gleichung immer noch in guter Näherung gültig, da die relative Intensität des Partialspektrums II klein ist. Die Sensibilität des Messingzählrohrs für die UZ-750 keV- γ -Strahlung berechnet sich daraus zu

$$\varepsilon_{UZ}^{\text{Messing}} = (3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$$

was als korrigierter Wert der Zählrohrsensibilität zu betrachten ist.

Tabelle 2 gibt das Resultat zweier Messungen, die unter Verwendung von Zählrohren mit Bleikathode ausgeführt wurden, wieder. Bei diesen Messungen war der relative Raumwinkel $\alpha = (0,180 \pm 0,010)$, der Absorptionsfaktor $e^{-\mu d} = 0,86$.

Tabelle 2

γ -Zählrohr mit Bleikathode.

Messreihe	Z_β (min^{-1})	Z_γ (min^{-1})	$K_{\beta,\gamma}$ (min^{-1})	w_β	N (sec^{-1})	$10^3 \cdot f \cdot w_\gamma$
1	24 200	554	$52,7 \pm 1,7$	0,095	4 250	$2,18 \pm 0,07$
2	25 900	905	$56,4 \pm 0,9$	0,062	6 920	$2,18 \pm 0,04$
						$f \cdot w_\gamma = 2,18 \pm 0,04 \cdot 10^{-3}$

Aus diesem Wert für $f \cdot w_\gamma$ kann bei bekanntem ε wiederum f berechnet werden; da für Bleizählrohre die Sensibilität für 750 keV-Strahlung aber nicht genau bekannt ist, berechnen wir lieber aus dem gemessenen Wert von $f \cdot w_\gamma$ mit dem schon ermittelten Wert $f = 1,9$ die Sensibilität der Bleizählrohre für die UZ- γ -Strahlung:

$$\varepsilon_{UZ}^{\text{Blei}} = (7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$$

Von diesem Wert werden wir später Gebrauch machen. Das mit der UZ- γ -Strahlung gemessene Verhältnis $\frac{\varepsilon_{\text{Pb}}}{\varepsilon_{\text{Messing}}} = 2,05$ ist in guter Übereinstimmung mit dem für 750 keV- γ -Strahlung nach v. DROSTE¹⁶⁾ berechneten Wert

$$\frac{(\tau R_\tau + 0,6 \mu R_\mu)_{\text{Pb}}}{(\tau R_\tau + 0,6 \mu R_\mu)_{\text{Cu}}} = 2,0.$$

VI. Absorption der UZ- β -Strahlen.

Da die Absorptionskurve der UZ- β -Strahlen für grössere Absorberdicken von FEATHER und BRETSCHER genau bestimmt worden ist, wurde nur noch der Anfang der Absorptionskurve (0,004 g/cm² bis 0,1 g/cm² Al) mit dem 8 μ - β -Zählrohr sorgfältig gemessen. Die Absorptionsmessungen wurden mit zwei besonders reinen UZ-Präparaten ausgeführt, bei denen die Zahl der UX₂-Zerfallselektronen anfänglich nur 0,9% resp. 0,2% der Zahl der UZ-Zerfallselektronen betrug; das UZ befand sich mit einigen mg Tantaloxyd

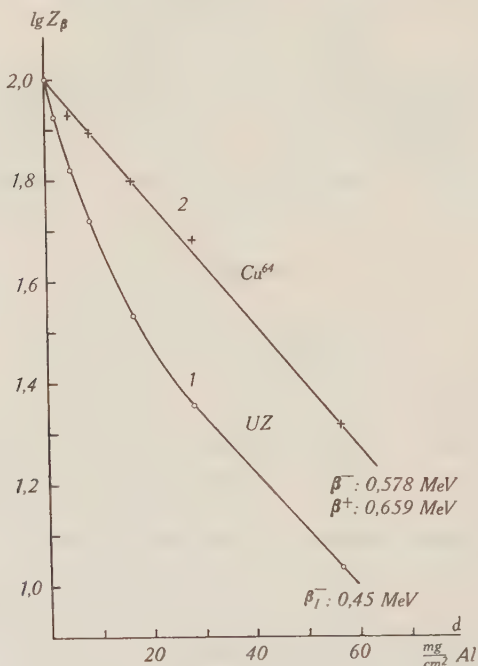


Fig. 4.

Verlauf der Absorptionskurven der β -Strahlen des UZ und des Cu⁶⁴ bei kleinen Absorberdicken.

auf einem Filterpapier in 1,5 cm Abstand vor dem Zählrohrfenster. Der Restabsorber (8 μ Al plus 1,5 cm Luft) hatte also eine Dicke von 4 mg/cm². In Übereinstimmung mit FEATHER und BRETSCHER zeigt sich, dass zwischen 20 mg/cm² und 60 mg/cm² die *Absorptionskurve der UZ- β -Strahlen* (Fig. 4, Kurve 1) durch einen einheitlichen Absorptionskoeffizienten von 25 cm²/g beschrieben werden kann. Unterhalb von 20 mg/cm² fällt die Absorptionskurve jedoch mit wachsender Absorberdicke viel rascher ab. (Sie kann etwa analy-

siert werden in zwei annähernd gleich intensive exponentielle Komponenten mit den Absorptionskoeffizienten $25 \text{ cm}^2/\text{g}$ und $150 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Der Vergleich der Absorptionskurve der UZ- β -Strahlen mit der unter gleichen Bedingungen gemessenen, auch bei kleinsten Absorberdicken noch exponentiellen Absorptionskurve der annähernd gleich energiereichen β -Strahlen des $12,8 \text{ h Cu}^{64}$ (β^+ : $0,659 \text{ MeV}$, β^- : $0,578 \text{ MeV}$ Maximalenergie) (Fig. 4, Kurve 2) zeigt deutlich, dass im UZ-Spektrum die Anzahl äusserst weicher Elektronen verhältnismässig gross ist. Dies ist bei der hohen Kernladung des

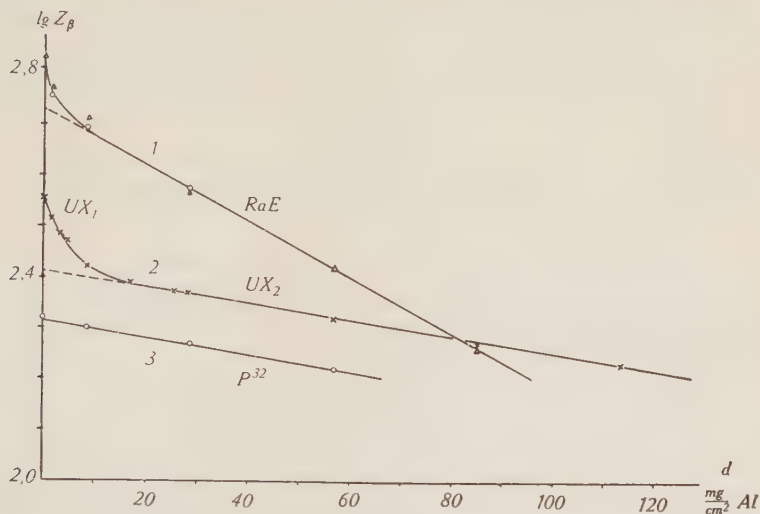


Fig. 5.

Absorptionskurven der β -Strahlen von UX, RaE und P^{32} bei kleinen Absorberdicken.

(RaE: \circ Unterlage 9μ Platin \triangle Unterlage 6μ Glimmer)

U_{II} , in dessen Feld sich die Zerfallselektronen des UZ bewegen, qualitativ auch zu erwarten. Es blieb aber noch zu prüfen, ob nicht, wie ein Vergleich mit der Absorptionskurve der $(UX_1 + UX_2)$ - β -Strahlen (Fig. 5, Kurve 2) nahelegen könnte, neben den beiden Partialspektren des UZ mit $0,45 \text{ MeV}$ und $1,2 \text{ MeV}$ Maximalenergie noch ein drittes, extrem weiches Partialspektrum vorhanden ist. Der Vergleich der Absorptionskurve der UZ- β -Strahlen mit der unter ebenfalls gleichen Bedingungen gemessenen Absorptionskurve der β -Strahlen des RaE ($1,17 \text{ MeV}$ Grenzenergie) (Fig. 5, Kurve 1) zeigt, dass aus dem Verlauf der UZ-Absorptionskurve unterhalb 20 mg/cm^2 sicher nicht ohne weiteres auf das Vorhandensein eines solchen dritten UZ-Partialspektrums geschlossen werden

darf. Auch das sicher einfache β -Spektrum des RaE ($Z_{\text{RaF}} = 84$) gibt Anlass zu einer Absorptionskurve, die unterhalb 10 mg/cm^2 eine merkliche Abweichung vom exponentiellen Verlauf zeigt, welche nicht allein der Rückstreuung an der Unterlage zugeschrieben werden kann (es wurden Platin (o) und Glimmer (Δ) als Unterlage verwendet), ebensowenig den α -Strahlen des Poloniums*). Da das UZ- β -Spektrum beträchtlich weicher ist als das β -Spektrum des RaE und die Kernladung des U_{II} höher als die des RaF, ist für

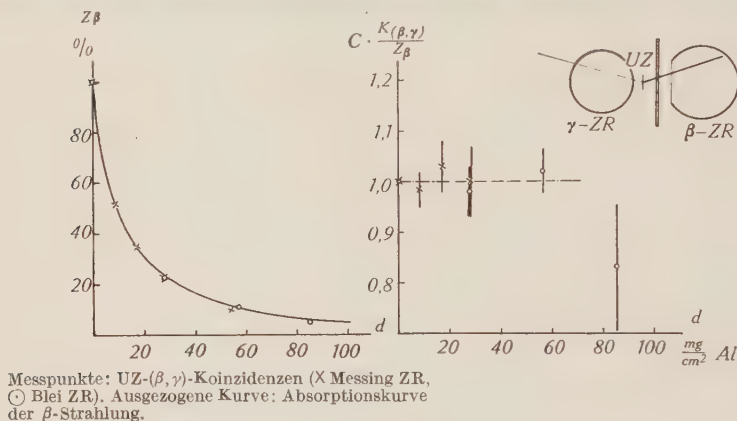


Fig. 6.

Absorption der UZ-(β, γ)-Koinzidenzen.

das Partialspektrum I des UZ ein noch stärkeres Abweichen der Absorptionskurve vom exponentiellen Verlauf in diesem Bereich zu erwarten.

Durch Vergleich der *Absorptionskurve der (β, γ)-Koinzidenzen* (Vorschalten von Aluminiumfiltern vor das β -Zählrohr) mit der Absorptionskurve der β -Strahlen kann diese Frage noch näher geprüft werden. Die Koinzidenzrate $R_{\beta, \gamma} = \frac{K_{\beta, \gamma}}{Z_{\beta}} = w_{\gamma} \cdot f$ müsste bei Vorhandensein eines extrem weichen dritten Partialspektrums durch Einschalten von Absorbern von ca. 20 mg/cm^2 zwischen β -Zählrohr und UZ-Quelle verringert werden: Ein solches Partialspektrum wäre gekoppelt entweder mit zwei Quanten, deren Energiesumme grösser sein müsste als diejenige der beiden mit dem Partialspektrum I gekoppelten Quanten, oder aber mit drei

*) Unmittelbar vor der elektrolytischen Abscheidung des RaE war das Polonium nach der bekannten, von I. CURIE¹⁸⁾ beschriebenen Methode praktisch quantitativ aus der RaD Lösung entfernt worden. Zur Abschätzung der noch verbliebenen äusserst geringen Po-Verunreinigung wurde das Zählrohr im Proportionalitätsbereich betrieben.

Quanten. In beiden Fällen wäre die (β, γ) -Koinzidenzrate, d. h. $w_\gamma \cdot f$, für ein solches drittes Partialspektrum grösser als für das Partialspektrum I.

Das Experiment (Fig. 6) zeigt, dass die Koinzidenzrate $\frac{K_{\beta, \gamma}}{Z_\beta}$ durch Vorschalten sehr dünner Al-Folien vor das β -Zählrohr nicht geändert wird. Um die relative Sensibilität der Anordnung für γ -Strahlen verschiedener Quantenenergie zu variieren, wurden als γ -Zählrohre sowohl solche mit Messingkathode, als auch solche mit Bleikathode verwendet: in beiden Fällen ergab sich genau das gleiche Resultat. Das in Fig. 6 dargestellte Ergebnis der Absorptionsmessung der (β, γ) -Koinzidenzen spricht also gegen das Vorhandensein eines UZ-Partialspektrums, das noch wesentlich weicher als das Partialspektrum I wäre.

VII. Untersuchung der Richtungskorrelation der zwei sukzessiv emittierten UZ- γ -Quanten.

Im Abschnitt V wurde gezeigt, dass beim UZ-Zerfall in ca. 90% aller Fälle genau zwei Quanten ausgesandt werden; zu untersuchen blieb noch, ob eine Korrelation der Emissionsrichtungen dieser beiden Quanten nachweisbar ist.

Die Emissionsrichtungen zweier γ -Quanten, die von einem angeregten Kern sukzessive nacheinander emittiert werden, sind im allgemeinen voneinander nicht unabhängig. Zwischen ihnen besteht eine Korrelation, die von den Drehimpulsquantenzahlen der drei beteiligten Niveaus und dem Multipolcharakter der Strahlung abhängig ist. Für Dipol- und Quadrupolstrahlung ist diese Korrelation von HAMILTON¹⁹⁾ berechnet worden; die Wahrscheinlichkeit, dass der Winkel zwischen den Emissionsrichtungen der beiden Quanten zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, ist gegeben durch den Ausdruck

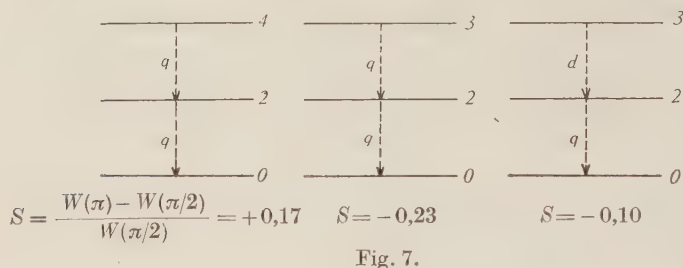
$$W(\vartheta) = c(1 + A \cos^2 \vartheta + B \cos^4 \vartheta)$$

wobei die Koeffizienten A und B Polynome in den Drehimpulsquantenzahlen darstellen, die bei HAMILTON graphisch aufgetragen sind. Die experimentelle Bestimmung von

$$S = \frac{W(\pi) - W\left(\frac{\pi}{2}\right)}{W\left(\frac{\pi}{2}\right)} = 1 + A + B$$

erleichtert also die Zuordnung von Drehimpulsquantenzahlen zu den beteiligten Niveaus (KIKUCHI, WATASE und ITOH²⁰⁾).

Beim UZ ist nur eine schwache Richtungskopplung der beiden sukzessiv emittierten Quanten zu erwarten, wenn, wie wir annehmen müssen (siehe IX), das durch den erlaubten β -Zerfall des UZ angeregte Niveau N (Fig. 9) einen hohen Drehimpuls besitzt. In



Richtungskorrelation sukzessiv emittierter γ -Quanten nach HAMILTON.
(d Dipol-, q Quadrupolstrahlung).

Fig. 7 sind drei mögliche Fälle, bei denen das mittlere Niveau M die Drehimpulsquantenzahl 2 besitzt, mitsamt den theoretisch zu erwartenden Werten von S angegeben. Besitzt das UZ-Niveau des

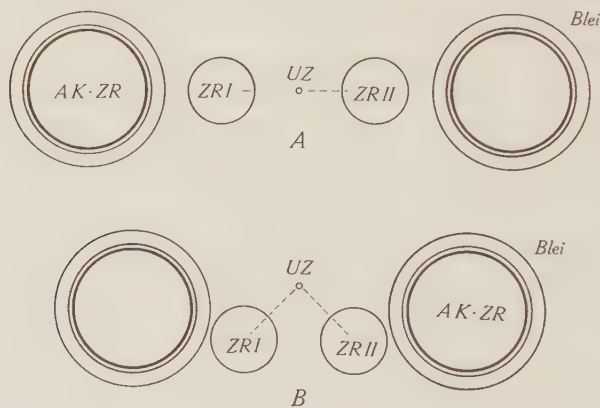


Fig. 8.

Zählrohr-Anordnungen zur Messung der Richtungskorrelation der sukzessiv emittierten UZ- γ -Quanten.

Pa²³⁴ die Drehimpulsquantenzahl 5, was zur Erklärung der langen Lebensdauer des angeregten isomeren UX₂ nach der Drehimpulstheorie anzunehmen notwendig ist, so ist dem Niveau M wahrscheinlich die Drehimpulsquantenzahl 3 zuzuordnen (siehe IX). Die Rechnung ist für diesen Fall zwar nicht ausgeführt, doch ist

eine noch schwächere Kopplung der Emissionsrichtungen als in den Fällen der Fig. 7 zu erwarten.

Um S experimentell zu ermitteln, werden (γ, γ) -Koinzidenzen in den beiden Anordnungen von Fig. 8 gemessen. In Anordnung A können Koinzidenzen nur durch Quantenpaare ausgelöst werden, deren Emissionsrichtungen einen Winkel von 180° (minus maximal 40° für Strahlen, die senkrecht auf den Zählrohrachsen stehen) bilden, in Anordnung B nur durch Quantenpaare, deren Emissionsrichtungen einen Winkel von 90° (\pm maximal 40°) bilden. Zur Messung werden Zählrohre mit Bleikathode verwendet, deren Achsen zusammen mit der linearen UZ-Quelle in einer horizontalen Ebene liegen. Der von Quelle und Zählrohr aufgespannte Raumwinkel beträgt $\alpha = 0,106$, die Sensibilität der Bleizählrohre für die UZ- γ -Strahlung $\varepsilon = 7,4 \cdot 10^{-3}$. Zur Verringerung des durch die Höhenstrahlung bewirkten Nulleffekts sind seitlich grosse, zur Abschirmung der UZ- γ -Strahlung von dicken Bleizylindern umhüllte Antikoinzidenzzählrohre angebracht (BRADT und SCHERRER¹⁴).

Nulleffekt der Höhenstrahlung.

Anordnung A	Anordnung B
ohne Antikoinz. ZR $6,7 \pm 1,5$	$10,0 \pm 1,5$ Koinzidenzen/Stunde
mit Antikoinz. ZR $2,1 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,5$ Koinzidenzen/Stunde

Als Resultat von mehreren Versuchsreihen, in denen insgesamt etwa 600 UZ- (γ, γ) -Koinzidenzen gemessen wurden, ergibt sich

$$R_A(180^\circ) = (7,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$$

$$R_B(90^\circ) = (8,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$$

Ein Unterschied der in beiden Anordnungen gemessenen (γ, γ) -Koinzidenzraten R , d. h. eine ausgeprägte Korrelation der Emissionsrichtungen, ist also, wie zu erwarten war, nicht festzustellen. Zur Abschätzung des Bereichs der mit diesem Ergebnis noch verträglichen Werte von S ist

$$\frac{R_A - R_B}{R_B} = (-0,06 \pm 0,09)$$

noch mit einem aus den geometrischen Daten zu berechnenden Faktor $\sim 1,4$ zu multiplizieren, der den notwendigerweise endlichen

Raumwinkel der Zählrohre berücksichtigt. Somit lautet das Resultat:

$$|S| \cdot \left| \frac{W(\pi) - W\left(\frac{\pi}{2}\right)}{W\left(\frac{\pi}{2}\right)} \right| \lesssim 0,13.$$

Vergleichen wir noch den experimentellen Wert der (γ, γ) -Koinzidenzrate (Mittelwert von R_A und R_B)

$$R_{\text{exp}} = (7,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$$

mit dem auf Grund des Niveauschemas der Fig. 9 zu erwartenden Wert

$$R_{\text{ber}} = \frac{1,8}{1,9} \cdot \alpha \varepsilon e^{-\mu d} = (6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}.$$

Die Übereinstimmung beider Werte ist recht befriedigend. Ob der Unterschied von ca. 20% (siehe auch FEATHER und DUNWORTH³) reell ist, ob also z. B. noch ein sehr geringer Prozentsatz der UZ-Zerfallsprozesse mit der sukzessiven Emission von drei Quanten verbunden ist, muss offengelassen werden.

VIII. Bestimmung des Verzweigungsverhältnisses $UZ : UX_2$ aus der relativen Intensität der UZ- und UX_2 - γ -Strahlung.

Nach IX ist das Verzweigungsverhältnis $UZ : UX_2$ das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit eines Übergangs $UX_2 \rightarrow UZ$ durch Emission eines γ -Quants bzw. Hüllenelektrons zur Wahrscheinlichkeit eines Übergangs $UX_2 \rightarrow U_{II}$ durch β -Zerfall:

$$\kappa_{UZ : UX_2} = \frac{w_{\gamma+e}}{w_{\beta}} = \frac{\tau_{\beta}}{\tau_{\gamma+e}}$$

κ ist von HAHN²¹), von WALLING²²) und von FEATHER und BRETSCHER bestimmt worden durch Vergleich der β -Aktivität eines von einer bestimmten Menge UX_1 chemisch abgetrennten UZ-Präparats mit der β -Aktivität des mit diesem UX_1 im Gleichgewicht befindlichen UX_2 . Bei den mit Zählrohr ausgeführten und daher direktesten Vergleichsmessungen stellt wohl die Extrapolation der Absorptionskurve der UZ- β -Strahlen auf Absorberdicke Null den mit der relativ grössten Unsicherheit behafteten Faktor dar.

Bei bekannter Energie und Intensität der UX_2 - und der UZ- γ -Strahlung kann das Verzweigungsverhältnis κ auch durch Vergleich der γ -Aktivitäten von UX_2 und UZ bestimmt werden. Wird die

γ -Strahlung der beiden Isomere unter gleichen Bedingungen gemessen, so ist

$$\begin{aligned} Z_{UZ} &= N \cdot \kappa f \alpha \varepsilon_{UZ} \\ Z_{UX_2} &= N \cdot g \alpha \varepsilon_{UX_2} \end{aligned}$$

(g = Zahl der pro Zerfall vom UX_2 , $f = 1,9$ = Zahl der pro Zerfall vom UZ emittierten γ -Quanten). Also ist

$$\frac{\kappa}{g} = \frac{1}{1,9} \cdot \frac{\varepsilon_{UX_2}}{\varepsilon_{UZ}} \cdot \frac{Z_{UZ}}{Z_{UX_2}}$$

Die Bestimmung des Verhältnisses der γ -Aktivitäten Z_{UZ}/Z_{UX_2} wurde wie folgt ausgeführt: Die γ -Aktivität einer wässrigen Lösung von $UX_1 - UX_2$ wurde unmittelbar nach quantitativer Ausfällung des UZ gemessen und anschliessend der zeitliche, dem nachgebildeten UZ zuzuschreibende Anstieg der γ -Strahlung verfolgt. Mehrere solcher Messungen wurden mit Eisen- und Messingzählrohren ausgeführt; zur Abschirmung der weichen UX_1 - γ -Strahlung waren die Zählrohre von 2 mm Blei umgeben. Für das Verhältnis der Stosszahlen ergab sich der Wert

$$Z_{UZ}/Z_{UX_2} = 0,114 \pm 0,005.$$

Damit wird

$$\kappa/g = (0,060 \pm 0,003) \cdot \frac{\varepsilon_{UX_2}}{\varepsilon_{UZ}}.$$

Mit $\frac{\varepsilon_{UX_2}}{\varepsilon_{UZ}} = \frac{\varepsilon_{0,95 \text{ MeV}}}{\varepsilon_{0,75 \text{ MeV}}} = 1,4$ und $g = 1,4 \cdot 10^{-2}$ (STAHEL und COUMOU¹³))

wird

$$\kappa = 1,2 \cdot 10^{-3},$$

in befriedigender Übereinstimmung mit dem Resultat von FEATHER und BRETSCHER $\kappa = (1,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$.

IX. Niveauschema zum β -Zerfall des Pa^{234} .

Die UX_2 -UZ-Isomerie.

Im Niveauschema der Fig. 9 sind die Ergebnisse der Untersuchung des Pa^{234} - β -Zerfalls vereinigt. Die Maximalenergie des Partialspektrums I plus die Summe der Energien der beiden vom UZ sukzessive emittierten γ -Quanten ist $\sim 2,0$ MeV, also von der Grössenordnung aber sicher kleiner als die Maximalenergie des UX_2 - β -Spektrums 2,32 MeV. UZ muss demnach als der Grundzustand des Pa^{234} , UX_2 als der angeregte metastabile Zustand angesehen werden, wie dies auch von FEATHER und BRETSCHER als

wahrscheinlich angenommen wurde. Für die Anregungsenergie des metastabilen Zustands UX_2 ist der Wert

$$E_{UX_2} - E_{UZ} = 2,32 - [(0,45 \pm 0,03) + 2 \cdot (0,75 \pm 0,05)] \text{ MeV} = (0,4 \pm 0,1) \text{ MeV}$$

zu erwarten.

Die lange Lebensdauer des UX_2 gegenüber dem Strahlungsübergang in den Grundzustand des Pa^{234} erfordert nach der Drehimpulstheorie der Kernisomerie einen grossen Unterschied zwischen den Drehimpulsen der Isomere UX_2 und UZ . Da der normale Zerfall des UX_1 der β -Übergang $UX_1 \rightarrow UX_2$ ist, muss demnach der direkte β -Übergang $UX_1 \rightarrow UZ$ so hoch verboten sein, dass seine Wahrscheinlichkeit gegenüber dem Übergang $UX_2 \rightarrow UZ$ vernachlässigbar klein ist.

Die Halbwertszeit τ des metastabilen UX_2 bezüglich des Übergangs in den Grundzustand durch Aussendung eines γ -Quants bzw. Hüllenelektrons berechnet sich also aus dem Verzweigungsverhältnis κ und der β -Halbwertszeit des UX_2 zu

$$\tau = \frac{\tau_\beta}{\kappa} = 13 \text{ h.}$$

Die Wahrscheinlichkeit der Aussendung eines Hüllenelektrons wäre nach den Rechnungen von DANCOFF und MORRISON²³⁾ und von HEBB und NELSON²⁴⁾ für eine Anregungsenergie von $\sim 0,4$ MeV und eine Drehimpulsdifferenz von $l = 4$ oder 5 vergleichbar mit der Wahrscheinlichkeit der Aussendung eines γ -Quants. Insbesondere wäre die Wahrscheinlichkeit der Aussendung eines Elektrons der L -Schale mehrere Male grösser als die Wahrscheinlichkeit der Aussendung eines K -Elektrons. Im β -Spektrum des UX_2 müssten also Konversionslinien einer $(0,4 \pm 0,1) \text{ MeV}$ - γ -Strahlung, deren absolute Intensität von der Grössenordnung 10^{-3} wäre, nachweisbar sein, wenn diese Vorstellung von der UX_2 - UZ -Isomerie richtig ist.

Durch sorgfältige Untersuchung des UX_2 - β -Spektrums im Energiebereich $0,20 - 0,45 \text{ MeV}$ mit dem magnetischen Spektrographen (gleiches Auflösungsvermögen wie bei der Ausmessung der $0,8 \text{ MeV}$ -Liniengruppe⁶⁾) haben wir in der Tat solche Konversionslinien auffinden können. Um die Beimischung inaktiver Materie möglichst herabzusetzen, war das für diese Messung verwendete UX -Präparat, welches zuerst mit 10 mg Cer als Trägersubstanz vom Uran getrennt worden war, hernach noch mit $0,5 \text{ mg}$ Thorium als Trägersubstanz vom Cer getrennt worden. Zwei sehr schwache β -Linien bei $H\rho = 2400 \text{ Oersted} \cdot \text{cm}$ und $H\rho = 2463 \text{ Oersted} \cdot \text{cm}$

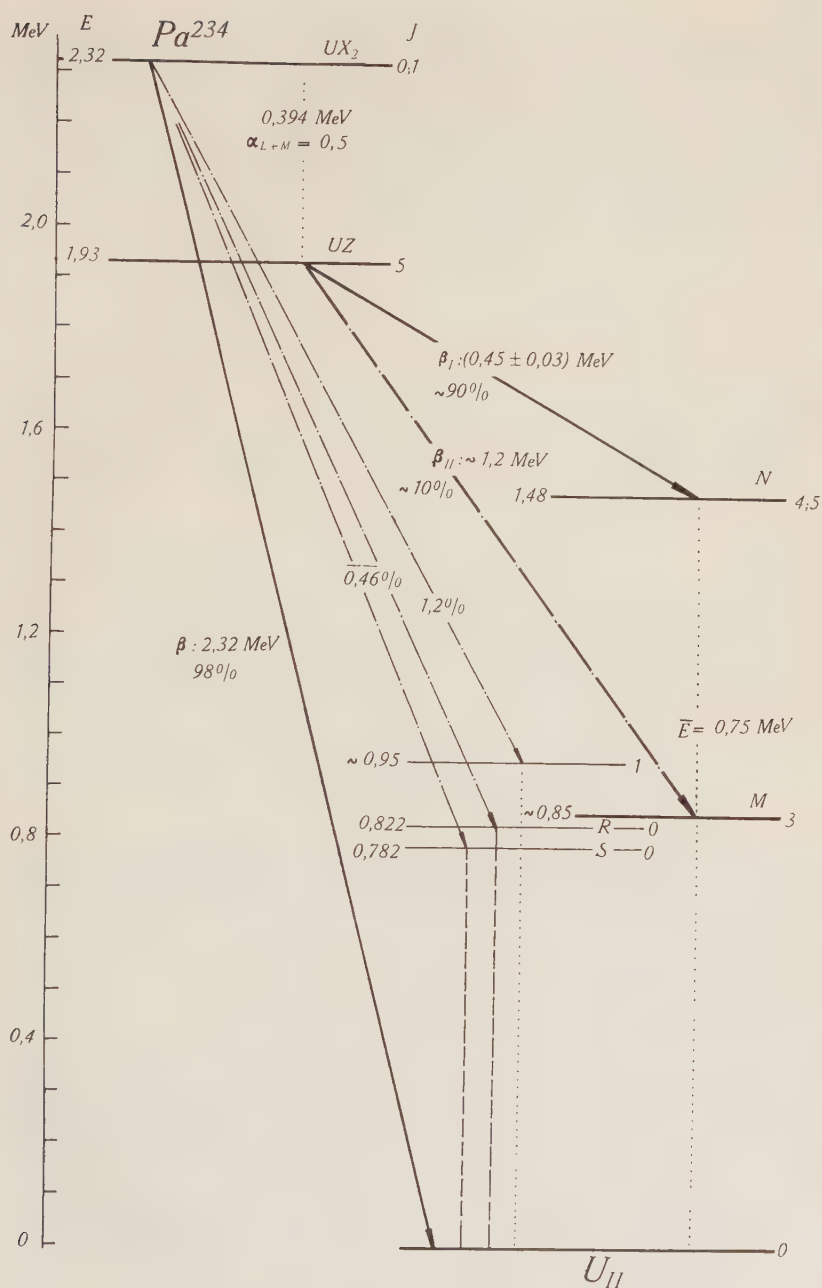


Fig. 9.

 Termschema zum β -Zerfall des Pa_{91}^{234}

konnten nachgewiesen werden (Fig. 10). Innerhalb der Messgenauigkeit ist die Energiedifferenz $\Delta E = (15,2 \pm 2,2)$ keV dieser Linien gleich der Differenz der Bindungsenergien eines Elektrons in der L_I - und der M_I -Schale des Uranatoms $E_{L_I} - E_{M_I} = 16,2$ keV. Die aufgefundenen β -Linien sind also die L_I - und M_I -Konversionslinien einer γ -Strahlung von $(0,394 \pm 0,005)$ MeV Energie. Eine K -Kon-

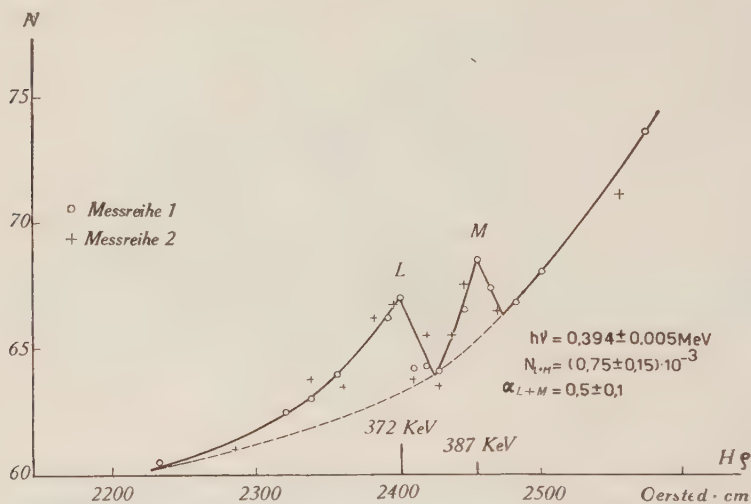


Fig. 10.

L_I - und M_I -Konversionslinien der beim Übergang $UX_2 \rightarrow UZ$ emittierten $0,394$ MeV- γ -Strahlung im UX_2 - β -Spektrum.

versionslinie dieser γ -Strahlung, nach der im Bereich um $H_Q = 2005$ Oersted-cm gesucht wurde, konnte nicht aufgefunden werden. Aus dem Verhältnis der Flächen der Konversionslinien und des UX_2 -Kontinuums im H_Q -Diagramm wurde die Zahl der L - und M -Konversionselektronen pro Zerfall zu

$$N_{L+M} = (0,75 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$$

bestimmt. Eine sorgfältige Analyse der mit Pb- und Pt-Filtern unter Verwendung von Zählrohren mit Al- und Pb-Kathode gemessenen Absorptionskurve der UX - γ -Strahlung (vgl. auch HAHN und MEITNER²⁹)) zeigt deutlich ausser der sehr intensiven Pa- L -Röntgenstrahlung, deren Ursache die starke Konversion der $0,092$ MeV- UX_I -Linie in der L -Schale ist, einer weichen γ -Komponente mit dem Absorptionskoeffizienten $\mu = 19,6$ cm⁻¹ Pb und der harten UX_2 - γ -Strahlung das Vorhandensein einer schwachen Komponente von $\sim 0,4$ MeV ($\mu = 2,6$ cm⁻¹ Pb). Die Intensität der $0,4$ MeV-

Komponente beträgt nach Ausweis der Absorptionskurve nur ca. $2 \cdot 10^{-3}$ Quanten/Zerfall; etwa die Hälfte dieser Intensität ist der inneren Bremsstrahlung zuzuordnen. Die 0,394 MeV- γ -Strahlung ist also sehr stark in der Elektronenhülle konvertiert und dazu in der *L*- und *M*-Schale viel stärker als in der *K*-Schale, so dass es sich um eine Strahlung hoher Multipolordnung handeln muss. Es ist also ganz offenbar diejenige Strahlung, durch welche das metastabile UX₂ in den Grundzustand UZ des Pa²³⁴ übergeht; die Anregungsenergie des UX₂ kann damit genau zu

$$\underline{E_{\text{UX}_2} - E_{\text{UZ}} = (0,394 \pm 0,005) \text{ MeV}}$$

angegeben werden. Die Konversionswahrscheinlichkeit der 0,394 MeV-Linie in der *L*- und *M*-Schale bestimmt sich als das Verhältnis der Zahl der pro Zerfall ausgesandten *L*- und *M*-Konversionselektronen zum UZ : UX₂-Verzweigungsverhältnis $\kappa = (1,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$ zu

$$\alpha_{L+M} = \frac{N_{L+M}^e}{N^q + N^e} = 0,5 \pm 0,1 .$$

Da die Anregungsenergie ΔE des metastabilen Zustands nunmehr genau bekannt ist, kann die experimentell bestimmte Wahrscheinlichkeit eines Übergangs UX₂ → UZ durch Emission eines 0,394 MeV- γ -Quants

$$\lambda_{\gamma}^{\text{exp}} = \frac{\lambda}{1 + N^e/N^q} = \frac{0,693}{13 \text{ h}} \cdot \frac{2}{3} = 0,036 \text{ h}^{-1}$$

$$\tau_{\gamma}^{\text{exp}} = 19,5 \text{ h}$$

mit der nach der Drehimpulstheorie berechneten Übergangswahrscheinlichkeit (siehe z. B. HELMHOLTZ²⁵))

$$\lambda_{\gamma} = \left(\frac{\Delta E}{\hbar c} \right)^{2l+1} \frac{e^2}{\hbar} \eta^2 \frac{R^{2l}}{[1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l-1)]^2}$$

verglichen werden. Für $l = 4$ ergibt sich als theoretische Halbwertszeit $\tau_{\gamma} = 0,21 \text{ sec}$, für $l = 5$, $\tau_{\gamma} = 14,9 \text{ h}^*$). Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ist also vorhanden für eine Differenz der Drehimpulsquantenzahlen

$$l = |J_{\text{UX}_2} - J_{\text{UZ}}| = 5 \quad (\tau_{\gamma}^{\text{theor}} = 14,9 \text{ h})$$

*) Nach dem FLÜGGESCHEN Modell des geladenen Flüssigkeitströpfchens berechnet sich mit der Schwingungszahl $N = 5$ die theor. Halbwertszeit zu

$$\tau_{\gamma}^{\text{theor}} = 32 \text{ sec.}$$

(FIERZ, Helv. Phys. Acta 16, 365, 1943.)

Auch die für elektrische 2^5 -Polstrahlung nach HEBB und NELSON²⁴⁾ berechneten Konversionswahrscheinlichkeiten $N_K^e/N^q = 0,063$, $N_L^e/N^q = 0,26^*$) sind in Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat, dass die L -Konversionswahrscheinlichkeit von der Grössenordnung Eins ($N_L^e/N^q = 0,5$) und grösser als die K -Konversionswahrscheinlichkeit ist.

Für die Zuordnung von *Drehimpulsquantenzahlen* zu den einzelnen Kernniveaus ergibt sich folgendes: Da das UX_2 - β -Spektrum von 2,32 MeV Grenzenenergie einem erlaubten Übergang in den Grundzustand des (g,g) -Kerns U_{II} ($J_{U_{II}} = 0$) entspricht, ist die Drehimpulsquantenzahl des UX_2 $J_{UX_2} = 0$, ev. 1. Da nach dem Vorangehenden $|J_{UX_2} - J_{UZ}| = 5$ anzunehmen ist, so ist also die Drehimpulsquantenzahl des Pa^{234} -Grundzustands UZ mindestens $J_{UZ} = 5$. Mit $J_{UZ} = 5$ ist die Drehimpulsquantenzahl des U_{II} -Niveaus N dann $J_N = 4$ oder 5 (erlaubtes Partialspektrum I). Der dem verbotenen UZ -Partialspektrum II entsprechende Punkt im Sargent-Diagramm liegt neben dem des RaE . Nach KONOPINSKI und UHLENBECK²⁷⁾ ist der RaE - β -Zerfall mit einer Drehimpulsänderung $\Delta J = 2$ verbunden. Für die Drehimpulsquantenzahl des Niveaus M ist also $J_M = 3$ als wahrscheinlicher Wert anzusehen.

Die Einordnung der 782 keV und 822 keV *Termdifferenzen* (Konversionslinien im β -Spektrum des UX_2) in das *Niveauschema* des U_{II} und die Zuordnung von Drehimpulsquantenzahlen zu diesen Niveaus stösst auf Schwierigkeiten. Der in Fig. 9 mit schwachen Linien eingezeichnete, zum UX_2 -Zerfall gehörige Teil des Schemas ist daher nur als Versuch einer möglichen Einordnung zu betrachten. (γ, γ) -Koinzidenzmessungen (BRADT¹⁷⁾) zeigten, dass UX_2 keine γ -Quanten in Kaskade emittiert: folglich muss U_{II} angeregte Niveaus bei 0,782 MeV und 0,822 MeV besitzen. Die im Vergleich zur Intensität der UX_2 - γ -Strahlung relativ grosse Intensität der Konversionslinien im UX_2 -Spektrum ($N^e/N^q \gtrsim 0,4$) kann durch zwei Annahmen erklärt werden: Entweder besitzen diese Niveaus eine sehr hohe Drehimpulsquantenzahl, oder aber den Drehimpuls Null, so dass die Aussendung eines γ -Quants vollständig verboten ist und der Übergang in den Grundzustand sich ausschliesslich durch Emission von Hüllenelektronen vollzieht. Bei hohen Drehimpulsquantenzahlen wäre aber das Auftreten der entsprechenden Konversionslinien auch im β -Spektrum des UZ zu erwarten, was nicht der Fall ist (siehe IV); wir halten die letztgenannte Möglichkeit $J = 0$ für die

*) Für die hohe Kernladungszahl $Z = 92$ gibt die angenäherte Rechnung von HEBB und NELSON nur die Grössenordnung der exakten theoretischen Konversionswahrscheinlichkeiten (vgl. TAYLOR und MOTT²⁶⁾ für $Z = 84$).

wahrscheinlichere. In diesem Fall sind die zu den Niveaus *R* und *S* führenden β -Übergängen nach Ausweis des Sargent-Diagramms als einfach verboten zu betrachten. Das Vorhandensein einer schwachen Kern- γ -Strahlung des UX₂, die sich aus mindestens zwei Komponenten von $\sim 0,9$ MeV und von 1,5 MeV (siehe IV) zusammensetzt, bedeutet, dass durch den UX₂-Zerfall noch andere Niveaus des U_{II}-Kerns angeregt werden. Da eine genauere Analyse der schwachen UX₂-Kern- γ -Strahlung noch nicht ausgeführt wurde, ist in Fig. 9 als Repräsentant dieser Niveaus nur ein einziges weiteres Niveau, entsprechend der *mittleren* Energie der UX₂-Kern- γ -Strahlung, eingezeichnet worden.

Herrn Dr. JACOBI sind wir für die Ausführung der chemischen Operationen, Herrn Dr. HEINE für die Mithilfe bei den Messungen zu Dank verpflichtet. Dem Jubiläumsfonds der E.T.H. danken wir für die Überlassung von Mitteln.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

Literatur.

- 1) HAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1131 (1921).
- 2) FEATHER und BRETSCHER, Proc. Roy. Soc. **165**, 530, (1938).
- 3) FEATHER und DUNWORTH, Proc. Soc. **168**, 566, (1938).
- 4) GUY und RUSSELL, Journ. Chem. Soc. **123**, 2618 (1923).
- 5) LECOIN, Journ. de phys. **9**, 81 (1938).
- 6) BRADT, HEINE und SCHERRER, Helv. Phys. Acta **16**, 455 (1943).
- 7) MARTIN und TOWNSEND, Proc. Roy. Soc. **170**, 190 (1939).
- 8) KOYIMA, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **22**, 384 (1940).
- 9) GENTNER, Journ. de phys. **6**, 274 (1935).
- 10) MARSHALL, Proc. Roy. Soc. **173**, 391 (1939).
- 11) ROBERTS, DOWNING und DEUTSCH, Phys. Rev. **60**, 544 (1941).
- 12) CURRAN, DEE und PETRZILKA, Proc. Roy. Soc. **169**, 269 (1939).
- 13) STAHEL und COUMOU, Physica **2**, 707 (1935).
- 14) BRADT und SCHERRER, Helv. Phys. Acta **16**, 251 (1943).
- 15) NORLING, Arkiv för Math. och Fys. N^o 27, (1941.)
- 16) v. DROSTE, Zeitschr. f. Phys. **100**, 529 (1936).
- 17) BRADT, Helv. Phys. Acta **17**, 59 (1944).
- 18) CURIE, Journ. de chim. phys. **22**, 471 (1925).
- 19) HAMILTON, Phys. Rev. **58**, 122 (1940).
- 20) KIKUCHI, WATASE und ITOH, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **23**, 568 (1941).
- 21) HAHN, Zeitschr. f. phys. Chemie **103**, 461 (1923).
- 22) WALLING, Zeitschr. f. Physik **75**, 425 (1932).
- 23) DANCOFF und MORRISON, Phys. Rev. **55**, 122 (1939).
- 24) HEBB und NELSON, Phys. Rev. **58**, 486 (1940).
- 25) HELMHOLZ, Phys. Rev. **60**, 415 (1941).
- 26) TAYLOR und MOTT, Proc. Roy. Soc. **138**, 665 (1932).
- 27) KONOPINSKI und UHLENBECK, Phys. Rev. **60**, 308 (1941).
- 28) JACOBI, Helv. Chim. Acta **28**, 757 (1945).
- 29) HAHN und MEITNER, Zeitschr. f. Physik **17**, 157 (1923).

Anisotropie der Proton-Neutron-Streuung und symmetrische Mesontheorie

von G. Wentzel.

(12. VII. 1945.)

Inhalt. § 1: Problemstellung. § 2: Überblick über den Gang der Rechnung.
§ 3: Diskussion. — Anhang.

§ 1. Problemstellung.

Nach Messungen von AMALDI u. a.¹⁾ ist die Proton-Neutron-Streuung bei höheren Energien (~ 15 MeV) stark anisotrop in dem Sinne, dass im Schwerpunktsystem grosse Streuwinkel ($\vartheta \sim \pi$) relativ selten auftreten (genauer s. im § 3). Dies ist als Argument gegen die ladungssymmetrische Theorie der Kernkräfte angeführt worden, die nach RARITA und SCHWINGER²⁾ eine Anisotropie im entgegengesetzten Sinne erwarten lässt; letzteres liegt daran, dass in den *P*-Zuständen — die *P*-Wellen bestimmen ja in erster Näherung die Anisotropie — die Kernkräfte nach dieser Theorie abstossend oder nur schwach anziehend sind. Dieser Einwand trifft aber nicht die modifizierte Form der ladungssymmetrischen Theorie, in welcher dem Nukleon eine Spinträgheit zugeschrieben wird. Für diese Theorie ist charakteristisch, dass das Nukleon „isobare Zustände“ besitzen soll; die Isobaren-Energie hat die Form einer Kreiselenergie, und zwar ist der Kreisel in der ladungssymmetrischen Theorie speziell ein Kugelkreisel (die Hamiltonfunktion ist invariant gegenüber Drehungen im Raum des isotopen Spins). Die Anwendung dieser Theorie auf das Zwei-Nukleon-Problem liess voraussehen, dass die *P*-Kräfte bei geeigneter Parameterwahl systematisch anziehend werden³⁾, und es erhebt sich die Frage, ob dieser

¹⁾ E. AMALDI, D. BOCCIARELLI, B. FERRETTI, G. C. TRABACCHI, *Naturwiss.* **30**, 582, 1942, und *Ric. Scient.* **13**, 502, 1942. Vgl. auch die Angaben von F. C. CHAMPION und C. F. POWELL, *Proc. Roy. Soc.* **183**, 64, 1944, die im Rahmen ihrer — allerdings nicht grossen — Messgenauigkeit die Ergebnisse von AMALDI u. a. bestätigen.

²⁾ W. RARITA und J. SCHWINGER, *Phys. Rev.* **59**, 556, 1941.

³⁾ M. FIERZ und G. WENTZEL, *Helv. Phys. Acta* **17**, 215 und 252, 1944 (vgl. S. 228); K. BLEULER, *Helv. Phys. Acta* **17**, 405, 1944 (vgl. S. 407 und die dort folgende Diskussionsbemerkung) und **18**, 317, 1945.

Effekt quantitativ ausreichend ist, um als Erklärung für die beobachtete Streu-Anisotropie dienen zu können.

Wenden wir uns dieser Frage zu, so ist es — wie früher schon bemerkt wurde⁴⁾ — unumgänglich, die sogenannten *Tensorkräfte* (Spin-Bahn-Kopplung) zu berücksichtigen, da durch diese der 3P -Term stark aufgespalten wird. Wir werden dabei die allgemeinen Formeln verwenden können, die FIERZ für die Tensorkräfte in dieser Theorie angegeben hat⁵⁾.

§ 2. Überblick über den Gang der Rechnung.

Die Hamiltonfunktion des Zwei-Nukleon-Systems werde, wie bei FIERZ⁵⁾, als Matrix dargestellt bezüglich der folgenden Quantenzahlen:

- j_1, j_2 = Spinquantenzahlen der beiden Nukleonen,
- J, K = resultierender Spin und isotoper Spin,
- L = Bahnpulsmoment,
- I = gesamtes Impulsmoment.

Die Hamiltonfunktion H , die in I und K diagonal ist (diese Variablen werden deshalb als konstante Parameter behandelt), setzt sich aus folgenden Termen zusammen:
kinetische Energie der Relativbewegung:

$$H^K = \frac{1}{M} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} \right) \cdot (j_1 j_2 J L | 1 | j_1' j_2' J' L'),$$

Isobaren-Energie der beiden Nukleonen:

$$H^I = \frac{\varepsilon}{2} \left[\left(j_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(j_2 + \frac{1}{2} \right)^2 - 2 \right] \cdot (j_1 j_2 J L | 1 | j_1' j_2' J' L'),$$

potentielle Energie der skalaren Kraft:

$$H^S = V(r) \cdot (j_1 j_2 J | \Omega | j_1' j_2' J) \cdot (J L | 1 | J' L'),$$

potentielle Energie der Tensorkraft:

$$H^T = U(r) \cdot (j_1 j_2 J L | T' | j_1' j_2' J' L').$$

(Hierbei ist $T' = T - \frac{1}{3} \Omega$ in der Bezeichnung von FIERZ.)

Die Tensorkraft koppelt Zustände mit $J' - J = 0, \pm 2$ und $L' - L = 0, \pm 2$ miteinander (wobei $|J - L| \leq I \leq J + L$). So enthält die Schrödingerfunktion des hier zu betrachtenden, 3P -

⁴⁾ Vgl. die unter ³⁾ zitierte Diskussionsbemerkung.

⁵⁾ M. FIERZ, *Helv. Phys. Acta* **18**, 158, 1945.

Terms“ ($K = 1$) ausser der Hauptkomponente $J = L = 1$ noch „Beimischungen“ mit höheren (ungeraden) J - und L -Werten. Eine P -Beimischung ($L = 1$) kann — wegen $|J - L| \leq I$ — nur im Falle $I = 2$ auftreten; diese Beimischung ($J = 3, L = 1$) soll im folgenden soweit als möglich berücksichtigt werden. Alle übrigen Beimischungen haben $L \geq 3$ und dürften wegen der starken Zentrifugalkraft nur schwach mit der Hauptkomponente $J = L = 1$ gekoppelt sein; sie werden hier vernachlässigt. Übrigens würde ihre Berücksichtigung die Potentialkurven nur noch stärker herabdrücken und damit die Streu-Anisotropie eher noch begünstigen.

Von der Wechselwirkungsmatrix kommen also in erster Linie die „Diagonalelemente“

$$J = J' = 1, \quad L = L' = 1 \quad (K = 1)$$

in Betracht. Wenn man für diese Quantenzahl-Werte die FIERZsche T -Matrix (l. c.⁵), Gl. (9), (10)) berechnet, so zeigt sich, dass $T' = T - \frac{1}{3} \Omega$ (als Matrix bezüglich $j_1 j_2$) folgendermassen durch die Ω -Matrix⁶) darstellbar ist:

$$\begin{aligned} (jj | T' | jj) &= c_I \cdot \left\{ -1 - \frac{1}{3} (jj | \Omega | jj) + \frac{1}{j^2(j+1)^2} \right\} \\ (j-1, j-1 | T' | jj) &= c_I \cdot \frac{2}{3} (j-1, j-1 | \Omega | jj) \\ (j-1, j | T' | jj) &= c_I \cdot \left(j + \frac{2}{3} \right) \cdot (j-1, j | \Omega | jj) \\ (j+1, j | T' | jj) &= c_I \cdot \left(-j - \frac{1}{3} \right) \cdot (j+1, j | \Omega | jj) \\ (j, j+1 | T' | j, j+1) &= c_I \cdot \frac{2}{3} (j, j+1 | \Omega | j, j+1) \\ (j, j+1 | T' | j-1, j) &= c_I \cdot \left(-\frac{1}{3} \right) (j, j+1 | \Omega | j-1, j) \\ (j, j-1 | T' | j-1, j) &= c_I \cdot \left(-4j^2 + \frac{2}{3} \right) \cdot (j, j-1 | \Omega | j-1, j). \end{aligned}$$

Die hier eingehende Konstante c_I hat für $I = 0, 1, 2$ die folgenden Werte:

$$c_0 = -\frac{1}{5}, \quad c_1 = \frac{1}{10}, \quad c_2 = -\frac{1}{50} \quad \left(\sum_I (2I+1) c_I = 0 \right). \quad (1)$$

Wir verwenden wie früher³) die Adiabaten-Näherung: Indem r zunächst als Parameter behandelt wird, haben wir von der Energie $H^I + H^S + H^T$ die Eigenwerte $W(r)$ zu bestimmen, welche

⁶) Diese findet man bei FIERZ, Helv. Phys. Acta **17**, 181, 1944: Gl. IV, S. 193.

dann die adiabatischen Potentialkurven für das wellenmechanische Streuproblem liefern:

$$\left\{ -E + \frac{1}{M} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r^2} \right) + W(r) \right\} f(r) = 0.$$

Die Berechnung der Eigenwerte W lässt sich durchführen, wenn die Isobaren-Energie ε sehr gross oder sehr klein ist im Vergleich zu den Wechselwirkungsenergien $V(r)$, $U(r)$; für mittlere ε -Werte sind wir auf eine Interpolation angewiesen.

Der Grenzfall „ ε gross“ ist mindestens bei grossen r -Werten realisiert. Hier können H^S und H^T als kleine Störungen zum Hauptterm H^I aufgefasst werden, und das übliche Störungsverfahren gestattet die Eigenwerte als Entwicklungen nach Potenzen von V/ε und U/ε anzuschreiben. Hier interessieren nur die Zustände, denen in nullter Näherung ($V/\varepsilon, U/\varepsilon \rightarrow 0, r \rightarrow \infty$) die Quantenzahlen $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ zugeordnet sind; denn dies entspricht der Streuung zweier unangeregten Nukleonen. In der zweiten störungsmässigen Näherung müssen noch die Beimischungen $j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{3}{2}$ und $j_1 = \frac{3}{2}, j_2 = \frac{1}{2}$, sowie $j_1 = j_2 = \frac{3}{2}$ berücksichtigt werden. Das Ergebnis lautet:

$$W = \frac{1}{27} (3V + 20 c_I U) - \frac{32 (6V - 5 c_I U)^2 + 25 (3V + 2 c_I U)^2}{2187 \varepsilon} - \delta_{I2} \cdot \frac{14 U^2}{675 \varepsilon} + \dots \quad (2)$$

Der letzte Term, der nur für $I = 2$ auftritt, rührt von der Beimischung $J = 3, L = 1$ ($j_1 = j_2 = \frac{3}{2}$) her.

Die Hauptaufgabe betrifft nun den Grenzfall „ ε klein“. Hier werden wir, wegen zu grosser mathematischer Komplikationen, auf die Berücksichtigung der Beimischung $J = 3, L = 1$ verzichten. Die folgenden Rechnungen gelten also ohne weiteres nur für $I = 0$ und $I = 1$; auf den 3P_2 -Zustand angewendet, liefern sie zu hohe W -Werte.

Für verschwindende Tensorkraft ist der Grenzfall „ ε klein“ schon von BLEULER⁷⁾ behandelt worden und wir werden seinem Vorgehen folgen. Sei

$$j_1 - j_2 = \delta, \quad j_1 + j_2 + 1 = \sigma \quad (\delta + \sigma \text{ gerade}).$$

δ kann die Werte $0, \pm 1$ annehmen ($|\delta| \leq J, K$). Für $\delta = 0$ durch-

⁷⁾ K. BLEULER, Helv. Phys. Acta **18**, 317, 1945. Bezüglich der folgenden Transformationen vgl. die Formeln (4), (5), (6) und (9) bis (13) bei BLEULER.

läuft σ die Werte 2, 4, 6, ..., andernfalls die Werte 3, 5, 7, Von σ transformiert man auf eine neue kontinuierliche Variable ξ :

$$(\delta, \xi | H | \delta', \xi') = \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma \sigma'} \sin \frac{\sigma(\pi + \xi)}{2} \cdot [\gamma_{\delta}(\sigma)]^{-1/2} (\delta, \sigma | H | \delta', \sigma') [\gamma_{\delta'}(\sigma')]^{1/2} \cdot \sin \frac{\sigma'(\pi + \xi')}{2},$$

wo

$$\gamma_{\delta}(\sigma) = \frac{\sigma^2(\sigma^2 - 1)^2}{\sigma^2 - \delta^2}.$$

Dabei wird:

$$\begin{aligned} (\delta, \xi | H^I | \delta', \xi') &= \varepsilon \cdot (\delta | 1 | \delta') \cdot (\xi | 1 | \xi') \cdot \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi'^2} + \frac{\delta^2}{4} - 1 \right), \\ (\delta, \xi | H^S | \delta', \xi') &= V(r) \cdot D_{\delta\delta'}(\xi, \xi'), \\ (\delta, \xi | H^T | \delta', \xi') &= U(r) \cdot C_{\delta\delta'}(\xi, \xi'). \end{aligned}$$

Die Schrödingergleichung des Operators $H^I + H^S + H^T$ ist also von der Form:

$$\begin{aligned} &\left\{ -W + \varepsilon \left[-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\delta^2}{4} - 1 \right] \right\} \varphi_{\delta}(\xi) \\ &+ \sum_{\delta'} \int_{-\pi}^{+\pi} [V \cdot D_{\delta\delta'}(\xi, \xi') + U \cdot C_{\delta\delta'}(\xi, \xi')] \varphi_{\delta'}(\xi') d\xi' = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Dabei gelten (wegen „ $\delta + \sigma$ gerade“) die Paritätsbedingungen:

$$\varphi_{\delta}(-\xi) = (-1)^{\delta+1} \varphi_{\delta}(\xi). \quad (4)$$

Die Kerne $D_{\delta\delta'}$ in (3) sind bei BLEULER⁷⁾ berechnet, und die $C_{\delta\delta'}$ sind mit den gleichen Formeln berechenbar⁹⁾.

Bei Entwicklung nach Potenzen von ξ und ξ' zeigte sich im Falle verschwindender Tensorkraft, dass die Gleichungen (3) durch zweimalige (allgemein $(J + K)$ -malige) Differentiation in erster Näherung in Oszillatorgleichungen übergehen:

$$\varphi_{\delta}''''(\xi) + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \varphi_{\delta}''(\xi) = 0 \quad (\delta = 0, \pm 1)$$

(für $U = 0$; $\beta = \sqrt{V/\varepsilon} \gg 1$, so dass $\varphi_{\delta}'' \neq 0$ nur für $|\xi| \ll 1$).

⁸⁾ Wir schreiben $D(\xi, \xi')$ an Stelle von BLEULER's $D(\pi + \xi, \pi + \xi')$.

⁹⁾ Bei diesen Rechnungen war mir Herr Dr. BLEULER behilflich, wofür ich ihm auch an dieser Stelle besten Dank sagen möchte. In den Bezeichnungen der BLEULERSchen Arbeit⁷⁾ ist z. B.

$$C_{11}(\xi, \xi') = c_I \left\{ A_1(\xi \xi') - \frac{1}{3} D_{11}(\pi + \xi, \pi + \xi') - \frac{1}{4} [F(\xi - \xi') + F(\xi + \xi')] \right\}.$$

Bei Mitnahme der Terme $U \cdot C_{\delta\delta}$ kommt in entsprechender Näherung:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_0'''' + (\alpha_0 - \beta_0^2 \xi^2) \varphi_0'' + \lambda_0 \varphi_0 + \mu (\varphi_1' + \varphi_{-1}') &= 0, \\ \varphi_{\pm 1}'''' + (\alpha_1 - \beta_1^2 \xi^2) \varphi_{\pm 1}'' + \frac{1}{2} \lambda_1 (\varphi_{+1} + \varphi_{-1}) - \mu \varphi_0' &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{1}{\varepsilon} \left(W + V + \frac{8}{3} c_I U \right), & \alpha_1 &= \frac{1}{\varepsilon} \left(W + V - \frac{4}{3} c_I U \right)^{10), \\ \beta_0^2 &= \frac{1}{\varepsilon} \left(V + \frac{2}{3} c_I U \right), & \beta_1^2 &= \frac{1}{\varepsilon} \left(V - \frac{1}{3} c_I U \right), \\ \lambda_0 &= -\lambda_1 = \mu = \frac{1}{\varepsilon} \cdot 2 c_I U. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die Näherungsgleichungen (5) setzen natürlich β_0^2, β_1^2 reell und $\gg 1$ voraus („tiefe Potentialmulde“ bei $\xi = 0$), was im Limes $\varepsilon \rightarrow 0$ erfüllt ist, wenn $V > -\frac{2}{3} c_I U$ und $V > \frac{1}{3} c_I U$. Diesen Bedingungen genügen die U - und V -Werte, die wir bei der Diskussion (§ 3) — auf Grund von S -Term-Daten — annehmen werden.

Nach (5) bewirkt die Tensorkraft eine Kopplung zwischen den 3 Oszillatoren $\delta = 0, \pm 1$. Eine genauere Abschätzung lehrt aber, dass die Kopplung zwischen $\delta = 0$ einerseits und $\delta = \pm 1$ anderseits in dieser Näherung vernachlässigt, d. h. $\mu = 0$ gesetzt werden kann¹¹⁾. Definiert man noch

$$\varphi_1 + \varphi_{-1} = \overset{+}{\varphi}, \quad \varphi_1 - \varphi_{-1} = \bar{\varphi},$$

so folgt:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_0'''' + (\alpha_0 - \beta_0^2 \xi^2) \varphi_0'' + \lambda_0 \varphi_0 &= 0, \\ \overset{+}{\varphi}'''' + (\alpha_1 - \beta_1^2 \xi^2) \overset{+}{\varphi}'' + \lambda_1 \overset{+}{\varphi} &= 0, \\ \bar{\varphi}'''' + (\alpha_1 - \beta_1^2 \xi^2) \bar{\varphi}'' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Hier ist noch zu beachten, dass die P -Potentialkurven, die für $r \rightarrow \infty$ zwei unangeregten Nukleonen entsprechen ($j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$), zu Eigenfunktionen gehören, die in j_1, j_2 symmetrisch, d. h. in δ gerade sind:

$$\varphi_1 = \varphi_{-1}, \quad \bar{\varphi} = 0.$$

¹⁰⁾ Die Terme $\left(-\frac{1}{4} \delta^2 + 1\right)$ in α_0 und α_1 sind in dieser Näherung zu vernachlässigen.

¹¹⁾ Mit anderen Worten: Der Einfluss dieser Kopplung fällt erst in die nächste Näherung (Anharmonizitäten), die hier ausser Betracht bleibt. Dabei ist wesentlich, dass schon in nullter Näherung ($\varepsilon \rightarrow 0$) die Eigenwerte W_0 und $W_{\pm 1}$ (sie bestimmen sich durch $\alpha_0 = 0$ bzw. $\alpha_1 = 0$) verschieden sind (ihre Differenz ist $4 c_I U$). — Die Vernachlässigung der Kopplung wäre erst recht erlaubt, wenn etwa $\beta_1 \gg 1$ aber $\beta_0^2 \lesssim 1$ sein sollte (oder gar $\beta_0^2 < 0$; dann würden die Oszillationen $\delta = 0$ und $\delta = \pm 1$ in getrennten Potentialmulden stattfinden).

Es bleiben somit nur die beiden ersten Gleichungen (7), die beide von der Form sind:

$$\varphi'''' + (\alpha - \beta^2 \xi^2) \varphi'' + \lambda \varphi = 0. \quad (8)$$

Statt dessen schreiben wir mit den Bezeichnungen

$$\sqrt{2\beta} \cdot \xi = x, \quad \varphi(\xi) = u(x), \quad \frac{\alpha}{2\beta} = a: \quad (9)$$

$$u'''' + \left(a - \frac{1}{4} x^2\right) u'' + \frac{\lambda}{4\beta^2} u = 0. \quad (10)$$

Im Sinne einer „EULERSchen Transformation“ setzen wir

$$u(x) = \int dy (x-y)^n v(y), \quad (11)$$

wo die Integration in der komplexen y -Ebene um den Punkt $y = x$ herum zu führen ist, etwa von $y = +\infty$ (oder $-\infty$) ausgehend und dorthin zurück, wenn das Integral dort konvergiert. Wenn $n > -1$, kann statt dessen von $y = \frac{1}{2} \infty$ bis zum Punkte $y = x$ integriert werden, dies insbesondere für $n = 0, 1, 2, \dots$. In letzterem Falle folgt aus (11) durch $(n+1)$ -malige Differentiation:

$$u^{(n+1)}(x) = n! v(x) \quad (\text{wenn } n = 0, 1, 2, \dots). \quad (12)$$

Mit (11) wird die linke Seite der Gleichung (10) gleich

$$n \int dy (x-y)^{n-1} \left\{ v'''(y) + \left(a - \frac{1}{4} y^2\right) v'(y) - \frac{1}{2} n y v(y) \right\} \\ + \frac{1}{4} \left[\frac{\lambda}{\beta^2} - n(n-1) \right] \int dy (x-y)^n v(y).$$

Wir wählen nun n so, dass der Koeffizient des zweiten Integrals verschwindet:

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \pm R, \quad \text{wo} \quad R = \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\beta^2}}; \quad (13)$$

dann ist (10) erfüllt, wenn für $v(x)$ gefordert wird:

$$v''' + \left(a - \frac{1}{4} x^2\right) v' - \frac{1}{2} n x v = 0. \quad (14)$$

Durch die weitere Substitution

$$v = e^{-\frac{1}{4} x^2} w(x) \quad (15)$$

folgt:

$$w''' - \frac{3}{2} x w'' + \left(a - \frac{3}{2} + \frac{1}{2} x^2\right) w' + \left(-\frac{1}{2} a + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} n\right) x w = 0. \quad (16)$$

Ausgezeichnete Werte des Eigenwertparameters a erhält man durch die Forderung, dass die Gleichung (16) gerade Polynome als Lösungen haben soll:

$$w = x^{2l} + b_1 x^{2l-2} + \dots + b_{l-1} x^2 + b_l. \quad (17)$$

Mit diesem Ansatz wird die linke Seite von (16) ein ungerades Polynom vom Grad $2l+1$, dessen höchstes Glied lautet:

$$x^{2l+1} \cdot \left[-\frac{1}{2} a + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} n + l \right];$$

dieses verschwindet für

$$a = \frac{3}{2} - n_{\pm} + 2l = 1 \mp R + 2l \quad (l = 0, 1, 2, \dots), \quad (18)$$

und dann können auch die anderen Glieder durch Wahl von b_1, b_2, \dots, b_l zu null gemacht werden, so dass (16) mit (17) erfüllt ist. Im Anhang wird gezeigt werden, dass die a -Werte (18) die einzigen Eigenwerte unseres Problems sind. Mit (9) und (13) schreibt sich (18):

$$\alpha = 2\beta \left(1 \mp \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\beta^2}} + 2l \right) \quad (l = 0, 1, 2, \dots). \quad (19)$$

Es ist nun wichtig, den Anschluss an den Grenzfall verschwindender Tensorkraft herzustellen. Mit $U = 0, \lambda = 0$ wird (10) zur Oszillatorgleichung für u'' , mit den Eigenwerten $a = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$. Wir unterscheiden die zwei Fälle

$$(A): a = \frac{1}{2} + 2l, \quad u'' = \text{gerade Oszillator-Eigenfunktion,}$$

$$(B): a = \frac{3}{2} + 2l, \quad u'' = \text{ungerade Oszillator-Eigenfunktion.}$$

Andererseits wird nach (13) für $\lambda = 0$:

$$R = \frac{1}{2}, \quad n_+ = 1, \quad n_- = 0;$$

d. h. (18) liefert dieselben Eigenwerte a , wobei das obere Vorzeichen (n_+) dem Fall A, das untere Vorzeichen (n_-) dem Fall B zuzuordnen ist. (Nach (12) ist $v = u''$ für $n = 1$, und $v' = u''$ für $n = 0$; mit (A) bzw. (B) wird dann natürlich auch (14) erfüllt.) Nun steht u für φ_0 bzw. für $\varphi = \varphi_1 + \varphi_{-1}$. Auf Grund der Paritätsbedingungen (4) können wir daher — mit BLEULER — folgern, dass für $\delta = 0$ der Fall A und für $\delta = \pm 1$ der Fall B auszuschliessen ist; d. h. es bleiben nur die Eigenwerte

$$a = 1 + R + 2l \text{ für } \delta = 0, \quad a = 1 - R + 2l \text{ für } \delta = \pm 1. \quad (20)$$

Lässt man nun die Tensorkraft von null an anwachsen, so müssen sich die Eigenwerte stetig ändern, d. h. die Zuordnung (20) bleibt auch für $U \neq 0$ bestehen¹²⁾: es gilt in (19) das untere Vorzeichen für $\delta = 0$, das obere für $\delta = \pm 1$. Das Ergebnis schreiben wir, indem wir mit Hilfe von (6) zu den ursprünglichen Bezeichnungen zurückkehren:

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= -V - \frac{8}{3} c_I U + 2\sqrt{\varepsilon} \sqrt{V + \frac{2}{3} c_I U} (1 + R_0 + 2l) + \dots, \\ \text{wo } R_0 &= \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 c_I U}{V + \frac{2}{3} c_I U}}; \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$$\left. \begin{aligned} W_{\pm 1} &= -V + \frac{4}{3} c_I U + 2\sqrt{\varepsilon} \sqrt{V - \frac{1}{3} c_I U} (1 - R_1 + 2l) + \dots, \\ \text{wo } R_1 &= \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{2 c_I U}{V - \frac{1}{3} c_I U}}. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Von diesen Eigenwerten interessieren hier nur die beiden mit $l = 0$, und auch von diesen nur der tiefere, d. i. W_0 für $c_I U > 0$, $W_{\pm 1}$ für $c_I U < 0$. Denn dies ist der Eigenwert, der, wenn man die Parameter ε/V , ε/U anwachsen und schliesslich $\gg 1$ werden lässt, stetig in den Eigenwert (2) übergehen muss, der im Grenzfall „ ε gross“ der tiefste ist¹³⁾.

§ 3. Diskussion.

Zur Vereinfachung seien Treppenpotentiale angenommen: V, U konstant für $r < r_0$, $= 0$ für $r > r_0$. Natürlich ist dann auch die Potentialkurve $W(r)$ eine derartige Treppenkurve, und ihre Tiefe lässt sich, je nach der angenommenen Grösse von ε , nach (2) oder nach (21), (22) berechnen oder eventuell interpolieren.

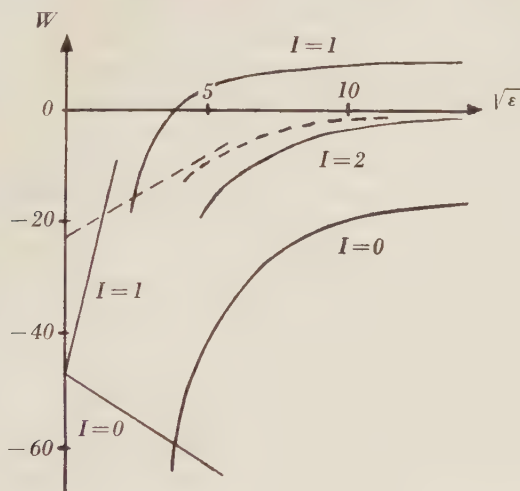
Als numerisches Beispiel wählen wir

$$V = +20, \quad U = +100 \text{ (in MeV).}$$

¹²⁾ Die Funktionen u (11) lassen sich dann immer den Paritätsbedingungen (4) entsprechend symmetrisieren. — Das bei ganzzahligen R -Werten eintretende „Überschneiden“ der Eigenwerte (20) mit den aus Paritätsgründen verbotenen Eigenwerten bleibt natürlich ohne Einfluss auf die Zuordnung (20).

¹³⁾ Wenn man $|U|$ (ceteris paribus) anwachsen lässt, kann — je nach der Parität von δ und l — der Fall eintreten, dass $\lambda < -\beta^2/4$ und folglich R imaginär wird, womit die betreffenden Eigenwerte fortfallen. Wir brauchen jedoch diesen Fall nicht näher zu untersuchen, da für denjenigen der beiden Eigenwerte (21), (22), der (bei kleineren $|U|$ -Werten) der tiefere ist (d. h. W_0 für $c_I U > 0$, $W_{\pm 1}$ für $c_I U < 0$), R immer reell bleibt.

In der Figur ist, für $I = 0, 1, 2^{14)}$, der jeweils tiefste Eigenwert W als Funktion von $\sqrt{\varepsilon}$ dargestellt, wobei die hyperbelartigen Kurvenzweige rechts der Formel (2), die Geraden links der Formel (21) bzw. (22) entnommen sind; und zwar gilt (21) oder (22), je nachdem ob $c_I U > 0$ oder < 0 ist; d. h. nach (1): für $I = 1$ gilt (21) ($\delta = 0$), für $I = 0$ und 2 gilt (22) ($\delta = \pm 1$).

Fig. 1¹⁴⁾.

Die Figur lässt erkennen, dass bei abnehmender Isobaren-Energie ε alle Potentiale vertieft werden, im Sinne stärkerer Anziehung; dass aber diese Anziehung in den Fällen $I = 1$ und $I = 2$ ziemlich schwach bleibt, wenn man von kleinsten ε -Werten, die nicht ernstlich in Betracht kommen, absieht¹⁵⁾. Dagegen erfolgt im 3P_0 -Zustand eine kräftige Anziehung, falls $\varepsilon < 30$ MeV angenommen wird. Allerdings ist hier die Interpolation zwischen den beiden Grenzfällen mit einer Unsicherheit behaftet, die schwer zu beheben sein wird; doch wird man wenigstens schliessen dürfen, dass $W({}^3P_0) \lesssim -40$ MeV für $\varepsilon < 30$ MeV.

Ein so tiefes Potential, mit einer Reichweite $r_0 \sim 2,8 \cdot 10^{-13}$ cm, hat aber — trotz des geringen Gewichtes des 3P_0 -Zustandes —

¹⁴⁾ Für $I = 2$ ist die ausgezogene Kurve (ε gross) unter Berücksichtigung der Beimischung $J = 3, L = 1$ (letzter Term in (2)) berechnet, während in den punktierten Kurvenstücken diese Beimischung vernachlässigt ist (Formel (2) ohne letzten Term, bzw. (22)).

¹⁵⁾ Dasselbe gilt auch für den Singulett- P -Zustand ($K = J = 0, L = I = 1$), dessen W -Kurve aus Gl. (40) in Helv. Phys. Acta **17**, S. 227, entnommen werden kann. Die Tensorkraft bleibt hier ohne Einfluss, wenn man die Kopplung mit den Beimischungen $L \geq 3$ wieder vernachlässigt.

einen genügend starken Einfluss auf die Proton-Neutron-Streuung bei höheren Energien, um zur Erklärung der eingangs erwähnten Streu-Anisotropie herangezogen werden zu können¹⁶⁾. Rechnet man mit Treppenpotentialen der Reichweite $r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ cm, und nimmt man die Neutronen-Energie zu 15 MeV an, so verursacht ein Potential der Tiefe 40 MeV eine Phasenverschiebung der P -Welle von rund 80° (gegenüber nur 30° bei 30 MeV Tiefe)¹⁷⁾. Infolgedessen würde die 3P_0 -Welle allein, wenn man ihr Potential zu -40 MeV annimmt und die anderen P -Wellen als zu schwach vernachlässigt, schon eine recht starke Anisotropie hervorrufen; für das Verhältnis $\sigma(\pi)/\sigma(\pi/2)$ [$\sigma(\vartheta)$ = Streuquerschnitt als Funktion des Streuwinkels im Schwerpunktsystem] ergäbe sich ein Wert von ungefähr $0,6^{17)}$. Dieser kommt dem AMALDISCHEN Messwert¹⁾ $0,52 \pm 0,03$ (bei Neutronen-Energien von rund 14 MeV) schon recht nahe.

Ein genauerer Vergleich, unter Zuziehung der anderen P -Wellen, dürfte sich erst lohnen, wenn verlässlichere Zahlwerte zugrundegelegt werden können. Insbesondere ist noch genauer zu untersuchen, ob die oben angenommenen numerischen Werte von V und U , zusammen mit einem ε -Wert von etwa 30 MeV oder weniger (vgl. die Figur), auch eine befriedigende Darstellung der S -Potentiale gestatten (wobei die D -Beimischungen natürlich nicht vernachlässigt werden dürfen). Eine vorläufige Abschätzung (die sich ebenfalls auf Rechnungen von Herrn F. VILLARS stützte) hat gezeigt, dass jene Zahlwerte wenigstens in der Grössenordnung das Richtige treffen. Etwa notwendige Korrekturen dürften also unsere Ergebnisse bezüglich der P -Potentiale im wesentlichen bestehen lassen.

Anhang.

Zum Beweis der obigen Eigenwert-Formeln wäre streng genommen zu zeigen, dass für die betreffenden W -Werte — und nur für diese — normierbare Eigenfunktionen der Schrödingergleichung (3) existieren. Zur Untersuchung der Normierbarkeit müsste aber der Verlauf der Funktionen φ_δ ausserhalb der Potentialmulde ($|\xi| \sim \pi$) bekannt sein, was nicht leicht zu erreichen sein dürfte¹⁸⁾.

¹⁶⁾ Ein stabiler P -Zustand wäre erst bei noch tieferen Potentialen möglich (mindestens 50 MeV für $r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ cm; vgl. BETHE und BACHER, Rev. of Modern Physics **8**, 82, 1936, Gl. (45d) auf S. 113).

¹⁷⁾ Diese Angaben sind der ETH-Diplomarbeit von F. VILLARS (unveröffentlicht) entnommen.

¹⁸⁾ Bezüglich des einfacheren Falles $J = 0$ vgl. G. WENTZEL, Helv. Phys. Acta **17**, 252, 1944, S. 265 bis 267.

Statt dessen betrachten wir den Funktionsverlauf am „Rande der Potentialmulde“, wo die Entwicklung nach Potenzen von ξ , ξ' noch legitim ist, auf Grund der Näherungsgleichungen (7 u. ff.), indem wir in deren Lösungen ξ gegen $\pm \infty$ gehen lassen. Im Falle $U = 0$ waren es die Oszillator-Eigenfunktionen $\varphi'' = \psi$, die sich durch ihr quasi-exponentielles Abfallen nach beiden Seiten vor den anderen Lösungen auszeichneten. Diese Rolle muss hier von den Funktionen v bzw. v' übernommen werden, die ja im Limes $U \rightarrow 0$, d. h. $n \rightarrow 1$ bzw. 0, in Lösungen der Oszillatorgleichung übergehen. Wir werden also zu zeigen haben, dass die a -Werte (18) die einzigen sind, die sich aus dem Kontinuum herausheben durch ein ausgezeichnetes asymptotisches Verhalten, nämlich beiderseitigen quasi-exponentiellen Abfall, der Funktionen v (oder v'). Nachher ist auf Grund von (11) unschwer einzusehen, dass auch mit Bezug auf die Funktionen u bzw. die Differentialgleichung (10) keine ausgezeichneten a -Werte ausser den Eigenwerten (18) existieren.

Für die Lösungen v der Gleichung (14) machen wir den Ansatz:

$$v(x) = e^{-\frac{1}{4}x^2} \int dt e^{-\frac{1}{2}t^2} F(x+it), \quad (23)$$

wobei über die Integrationswege in der komplexen t -Ebene noch zu verfügen sein wird. Unter Verwendung der Identität

$$\int dt e^{-\frac{1}{2}t^2} x f(x+it) = \int dt e^{-\frac{1}{2}t^2} \left(x+it + \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x+it) \quad (24)$$

findet man:

$$v'' + \left(a - \frac{1}{4}x^2\right)v - e^{-\frac{1}{4}x^2} \int dt e^{-\frac{1}{2}t^2} \left[\left(a - \frac{1}{2}\right) F(x+it) - (x+it) F'(x+it) \right],$$

und weiter, immer unter Beachtung von (24):

$$\begin{aligned} v''' + \left(a - \frac{1}{4}x^2\right)v' - \frac{1}{2}nxv &= \left[v'' + \left(a - \frac{1}{4}x^2\right)v\right]' - \frac{1}{2}(n-1)xv \\ &= -\frac{1}{2}e^{-\frac{1}{4}x^2} \int dt e^{-\frac{1}{2}t^2} \left[\left(a+n-\frac{3}{2}\right)(x+it) F(x+it) \right. \\ &\quad \left. - \left\{ \left(a-n-\frac{1}{2}\right) + (x+it)^2 \right\} F'(x+it) + (x+it) F''(x+it) \right]. \end{aligned}$$

Zur Erfüllung von (14) genügt es also zu fordern:

$$x F''(x) - \left\{ a - n - \frac{1}{2} + x^2 \right\} F'(x) + \left(a + n - \frac{3}{2} \right) x F(x) = 0. \quad (25)$$

Diese Differentialgleichung hängt mit derjenigen der konfluenten hypergeometrischen Funktion¹⁹⁾ zusammen, wie durch folgende Substitutionen ersichtlich wird:

$$F(x) = G\left(\frac{1}{2}x^2\right) = G(z) = e^{\frac{1}{2}z} z^{-m-\frac{1}{2}} M(z), \quad (26)$$

$$G''(z) + \left(\frac{2m+1}{z} - 1\right)G'(z) + \frac{k-m-\frac{1}{2}}{z}G(z) = 0, \quad (27)$$

$$M''(z) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{k}{z} - \frac{m^2 - \frac{1}{4}}{z^2}\right)M(z) = 0, \quad (28)$$

wo

$$m = \frac{1}{4}n - \frac{1}{4}a - \frac{1}{8}, \quad k = \frac{3}{4}n + \frac{1}{4}a - \frac{3}{8}. \quad (29)$$

Im Integranden in (23) ist also einzusetzen:

$$F(x+it) = G\left(\frac{1}{2}(x+it)^2\right) = e^{\frac{1}{4}(x+it)^2} \left(\frac{x+it}{\sqrt{2}}\right)^{-2m-1} M\left(\frac{1}{2}(x+it)^2\right) \quad (30)$$

wo G und M Lösungen von (27) bzw. (28) sind.

Wird der Fall „ $2m = \text{ganze Zahl}$ “ vorerst ausgeschlossen, so sind zwei unabhängige Lösungen von (28) (vgl. *WW*¹⁹⁾, Ziffer 16.1):

$$M_{k,m}(z) = e^{-\frac{1}{2}z} z^{m+\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{\frac{1}{2}+m-k}{1!(1+2m)}z + \frac{\left(\frac{1}{2}+m-k\right)\left(\frac{3}{2}+m-k\right)}{2!(1+2m)(2+2m)}z^2 + \dots \right\}, \quad (31)$$

$$M_{k,-m}(z) = e^{-\frac{1}{2}z} z^{-m+\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{\frac{1}{2}-m-k}{1!(1-2m)}z + \frac{\left(\frac{1}{2}-m-k\right)\left(\frac{3}{2}-m-k\right)}{2!(1-2m)(2-2m)}z^2 + \dots \right\}. \quad (32)$$

Zwei andere Partikularlösungen von (28), die sich zur Untersuchung des asymptotischen Verhaltens ($|z| \gg 1$) eignen, sind (vgl. *WW*, Ziffer 16.31 und 16.41):

$$W_{k,m}(z) = e^{-\frac{1}{2}z} z^k \{1 + O(z^{-1})\}, \quad (33)$$

$$W_{-k,m}(-z) = e^{\frac{1}{2}z} (-z)^{-k} \{1 + O(z^{-1})\}, \quad (34)$$

$$M_{k,\pm m}(z) = c_{\pm} W_{k,m}(z) + c'_{\pm} W_{-k,m}(-z). \quad (35)$$

In jedem Fall konvergiert das t -Integral in (23), wenn der Integrationsweg längs der reellen t -Achse ins Unendliche geführt wird.

¹⁹⁾ Vgl. WHITTAKER und WATSON, *Modern Analysis*, Cambridge University Press, 3. Auflage, Kapitel XVI (im Folgenden als *WW* zitiert).

Wählen wir in (30) bzw. (23) zunächst die Partikularlösung $M_{k,m}$ (31)²⁰⁾, so ist die Funktion $F(x+it)$ (30) in der t -Ebene, einschliesslich des Punktes $t=ix$, regulär; folglich liefern alle Integrationswege von $t=-\infty$ bis $t=+\infty$ die gleiche Funktion v , und wir können längs der reellen t -Achse integrieren. Speziell für $|x| \gg 1$ kann der Integrand nach fallenden Potenzen von $x+it$, gemäss (35), (33) und (34), entwickelt werden. Wenn $c'_+ \neq 0$ ist, liefert $W_{-k,m}(-z)$ den Hauptterm von v :

$$v(x) \sim \int dt e^{-(t-ix/2)^2} (t-ix)^{-2m-2k-1} + \dots,$$

$$v(x) = \text{const} \cdot x^{-2n} \{1 + O(x^{-2})\} \quad (c'_+ \neq 0). \quad (36)$$

Anders im Falle $c'_+ = 0$, wo $M_{k,m}(z) = c_+ W_{k,m}(z)$. Da (nach WW, Ziffer 16.41)

$$c'_- = -\frac{\Gamma(2m+1)}{\Gamma\left(m-k+\frac{1}{2}\right)} e^{k i \pi},$$

tritt dieser Fall ein für

$$-\left(m-k+\frac{1}{2}\right) = l = 0, 1, 2, \dots, \quad (37)$$

oder nach (29) für

$$a = \frac{3}{2} - n + 2l. \quad (38)$$

Dies sind die Eigenwerte (18). In der Tat bedeutet (37), dass die Reihe (31) abbricht, und dann ist aus (30) und (23) leicht zu ersehen, dass die betreffenden Lösungen v übereinstimmen mit den in (15), (17) angegebenen Eigenfunktionen: $e^{-x^2/4}$ mal Polynom vom Grade $2l$ ²¹⁾.

Wird andererseits $M_{k,-m}$ (32) in (30) bzw. (23) eingesetzt, so gilt für $t \not\leq ix$:

$$F(x+it) = \text{const} \cdot (t-ix)^{-4m} \{1 + \dots\}; \quad (39)$$

d. h. der Integrand in (23) wird, wenn

$$-4m \neq 0, 1, 2, \dots, \quad (40)$$

singulär am Punkte $t=ix$. Die zwei Integrationswege, die oberhalb und unterhalb dieses Punktes von $t=-\infty$ bis $t=+\infty$

²⁰⁾ Diese Lösung v wird auch erhalten, wenn man in (14) v nach Oszillator-Eigenfunktionen entwickelt und für diese eine geeignete Integraldarstellung verwendet.

²¹⁾ Falls n komplex ist (vgl. Fussnote 13), gibt es keine derartigen Eigenfunktionen zu reellen Werten von a .

führen, liefern dann zwei unabhängige Partikularlösungen v_1, v_2 . Lässt man x gegen $+\infty$ gehen, so wird v_1 hauptsächlich durch den Beitrag einer Schleife bestimmt, die etwa längs der imaginären t -Achse um den singulären Punkt herum und wieder zurück führt:

$$v_1(x \rightarrow +\infty) = \text{const} \cdot e^{+\frac{1}{4}x^2} \cdot x^{4m-1} \{1 + O(x^{-2})\}; \quad (41)$$

für $x \rightarrow -\infty$ hingegen kann in v_1 längs der reellen t -Achse integriert werden:

$$v_1(x \rightarrow -\infty) = \begin{cases} \text{const} \cdot x^{-2n} \{1 + O(x^{-2})\} & \text{für } c'_+ \neq 0, \\ \text{const} \cdot e^{-\frac{1}{4}x^2} x^{a+n-\frac{3}{2}} \{1 + O(x^{-2})\} & \text{für } c'_+ = 0. \end{cases} \quad (42)$$

Bei v_2 tauschen positive und negative x -Werte die Rollen:

$$v_2(x) = \text{const} \cdot v_1(-x) \quad (43)$$

Wegen des quasi-exponentiellen Anstiegs für $x \rightarrow +\infty$ bzw. $x \rightarrow -\infty$ kommt weder v_1 noch v_2 noch eine Linearkombination für eine Eigenfunktion in Betracht.

Das Gesagte gilt aber nur unter der Voraussetzung (40). Da ganzzahlige Werte von $2m$ vorerst ausgeschlossen waren, betrachten wir zunächst die Fälle

$$-4m = 2l + 1, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad (44)$$

dies heisst nach (29):

$$a = \frac{1}{2} + n + 2l. \quad (45)$$

Jetzt ist $F(x + it)$ nach (39) bei $t = ix$ regulär; die Schleife, die für den exponentiellen Anstieg gemäss (41) verantwortlich war, fällt fort. Unter den Linearkombinationen von $M_{k,m}$ und $M_{k,-m}$, die nunmehr in (30) eingesetzt werden können, befindet sich speziell die Funktion $W_{k,m}(z)$; diese kann eine Funktion v liefern, die beidseitig exponentiell abfällt²²⁾. Die a -Werte (45)

²²⁾ Hier ist aber zu beachten, dass die Funktion $W_{k,m}(z)$, wie sie bei WW, Ziffer 16·12, definiert ist, längs der negativ-reellen z -Achse unstetig ist; infolgedessen liefert sie für $x > 0$ und $x < 0$ im allgemeinen verschiedene Lösungen v , die sich bei $x = 0$ nicht stetig aneinander schliessen. In den Fällen $m = -\frac{1}{4}$ ($l = 0$), $n = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ lässt sich $W_{k,m}(z)$ nach WW, Ziffer 16·5, durch HERMITESCHE Polynome ausdrücken; die entsprechenden Funktionen v sind von der Form: $e^{-x^2/4}$ mal Polynom vom Grad $2n - 1$. Für andere n -Werte jedoch stellt sich

können somit gleichfalls Eigenwerte der Gleichung (14) sein. Nach (13) ist aber

$$\frac{1}{2} + n_{\pm} + 2l = 1 \pm R + 2l = \frac{3}{2} - n_{\mp} + 2l;$$

d. h. die Eigenwerte (45) der mit $n = n_{+}$ gebildeten Gleichung (14) sind gleich den Eigenwerten (38) der Gleichung (14) mit $n = n_{-}$ (und umgekehrt). In Bezug auf die Gleichung (10), deren Lösungen u gemäss (11) mittels des einen oder des anderen n -Wertes darstellbar sind, liefert also der Fall (44) keine neuen Eigenwerte zu (18) hinzu. Die zwei so erhaltenen, zum gleichen Eigenwert a gehörigen Funktionen u sind identisch, wie aus ihrem asymptotischen Verhalten zu ersehen ist²³⁾.

Es bleibt schliesslich noch der Fall, dass $2m$ ganzzahlig ($\neq 0$) wird. Eine der beiden Reihen (31), (32) wird dann unbrauchbar, es sei denn, dass sie abbricht, bevor die Glieder mit verschwindendem Nenner auftreten. An die Stelle einer unbrauchbaren Funktion ($M_{k, -|m|}$) tritt jeweils eine Lösung mit logarithmischer Singularität bei $z = 0$ ($t = ix$)²⁴⁾, die sicher keine Eigenfunktion v liefert. Entsprechendes gilt für $2m = 0$, wo (31) und (32) identisch werden. Es bleibt also nur $M_{k, |m|}$ zu betrachten. Ist nun $2m$ ganz und ≥ 0 , so bleibt alles, was oben über die Lösung mit $M_{k, m}$ gesagt wurde, ohne weiteres gültig; neue Eigenwerte können nicht auftreten. Sei andererseits

$$2m = -(l' + 1), \quad l' = 0, 1, 2, \dots \quad (46)$$

Mit $M_{k, -m}$ wird dann $F(x + it)$ nach (39) regulär bei $t = ix$, und v verhält sich asymptotisch wie x^{-2n} (vgl. (36)), ausser wenn die Reihe (32) abbricht, was für $n = 1, 2, 3, \dots$ der Fall ist; dann wird v gleich $e^{-x^{2/4}}$ mal gerades Polynom in x . Eigenfunktionen v werden also erhalten für $n = 1, 2, 3, \dots$, was zusammen mit (46) bedeutet:

$$a = \frac{3}{2} + n + 2l'; \quad n = 1, 2, 3, \dots; \quad l' = 0, 1, 2, \dots \quad (47)$$

Nun ist aber zu beachten, dass im Falle (46) die aus $M_{k, +m}$ er-

der exponentielle Abfall nur auf *einer* Seite ein; so z. B. für $m = -\frac{1}{4}$, $n = 0$,

wo $W_{k, m}(z)$ die Funktion $v = \int_x^{\infty} e^{-x^{2/4}} dx$ ergibt (zur stetigen Fortsetzung bei $x = 0$ dient hier die Partikularlösung $v = \text{const}$).

²³⁾ Für $x \rightarrow +\infty$ oder $x \rightarrow -\infty$ verschwindet die Funktion u wie $e^{-x^{2/4}} x^{n-5/2}$, während sie auf der anderen Seite im allgemeinen (d. h. ausser für besondere Werte sowohl von n als von a) wie $x^{n \mp}$ variiert.

²⁴⁾ Vgl. WW, erste Fussnote auf S. 346.

haltenen Eigenwerte (38) zum Teil ausfallen. Wählt man einen der a -Werte (38), so ergibt (31) mit (29) für $n \neq 0$:

$$M_{k,m}(z) = e^{-\frac{1}{2}z} z^{m+\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{l}{1!(l-n)} z + \frac{l(l-1)}{2!(l-n)(l-1-n)} z^2 \right. \\ \left. + \dots + \frac{l(l-1)(l-2) \dots 2 \cdot 1}{l!(l-n)(l-1-n) \dots (2-n)(1-n)} z^l \right\}.$$

Wenn hier verschwindende Nenner auftreten, d. h. wenn

$$n = 1, 2, 3, \dots \text{ und } l = n + l', \text{ wo } l' = 0, 1, 2, \dots,$$

so sind die betreffenden a -Werte (38) $\left(a - \frac{3}{2} - n + 2l = \frac{3}{2} + n + 2l'\right)$ zu streichen. Doch werden sie gerade ersetzt durch die aus $M_{k,-m}$ gewonnenen Eigenwerte (47). Für $n = 0 \left(a - \frac{3}{2} + 2l\right)$ schliesslich wird (wegen $\frac{1}{2} + m - k = 1 + 2m$) $M_{k,m}(z) = e^{+z/2} z^{m+\frac{1}{2}}$, was $v = \text{const}$ ergibt; hier treten die früher erwähnten Eigenfunktionen ($v' = \text{ungerade Oszillator-Eigenfunktion}$) in der Lücke.

Damit ist nachgewiesen, dass alle a -Werte (18) ohne Ausnahme, und keine andern, Eigenwerte sind in dem Sinne, dass es zugehörige Lösungen v (oder v') mit beidseitigem quasi-exponentiellem Abfall gibt.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft

in Freiburg, am 2. September 1945

(anlässlich der 125. Jahresversammlung der S.N.G.)

Präsident: Prof. Dr. G. WENTZEL (Zürich),

Vizepräsident: Prof. Dr. E. MIESCHER (Basel),

Sekretär: Priv.-Doz. Dr. G. BUSCH (Zürich).

Geschäftlicher Teil.

Als ordentliche Mitglieder der S.P.G. wurden aufgenommen:
HH. P.-D. Dr. H. MOHLER (Zürich); Dr. R. V. BAUD (Zürich);
B. MESSIKOMMER (Unter-Wetzikon); P. HABICHT (Schaffhausen);
Dr. F. MÄDER (Bern); Dipl. Phys. A. FARNER (Zürich).

Die S.P.G. zählt zur Zeit 287 Mitglieder.

Das allgemeine gültige Druckverformungsgesetz

von L. BENDEL (Luzern).

1. Der Schubwinkel als Mass der Verformung.

Es ist möglich, die Grösse und Art der Verformungen mit Hilfe des Schubwinkels γ anzugeben, z. B. für ideal-elastische Körper nach HOOKE. Darnach ist der Schubwinkel vom Zeiteinfluss unabhängig, hingegen wächst γ direkt proportional der Schubkraft τ . Für viscos-flüssige Körper ändert nach NEWTON der Schubwinkel γ je nach der Dauer der Einwirkung auf den Körper; ferner ist die Fliessgeschwindigkeit $d\gamma/dt$ direkt proportional der Schubkraft τ . Alle elastisch-plastischen und viscos-elastischen Fälle lassen sich zwischen die beiden erwähnten Extremfälle einreihen. Besondere Bedeutung kommt dabei den neuen Untersuchungen des Rheologie-Club of London (Bingham) zu, die auch für Natur- und Kunstprodukte durchgeführt wurden.

2. Die Compressibilität als Mass der Verformung.

Für gewisse Verformungen, wie z. B. Zusammendrückbarkeit von Stoffen eignet sich das Verfahren mit dem Schubwinkel γ nicht. Um ein Gesetz zu finden, das sowohl für elastische als auch elastisch-plastische Körper Gültigkeit hat, wurden vom Verfasser an Hand von über 2000 Drucksetzungskurven (aus dem Schrifttum, aus persönlichen Mitteilungen und auf Grund von Versuchen im eigenen Prüfraum) nach dem mathematisch-statistischen Verfahren die Beziehung gefunden:

$$(\sigma + c) = b \cdot e^{a \cdot s} \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

σ = die auf das Material gebrachte Belastung in kg/cm²

s = Setzung, ausgedrückt in % der Versuchshöhe h

e = Basis des natürlichen Logarithmus

a , b und c = Festwerte, abhängig von der Materialbeschaffenheit.

Bei der genauen Analyse des Aufbaues der Formel ergab sich, dass die Werte (b) und (c) beinahe gleich gross sind, und dass sie die Dimensionen von kg/cm² haben. Infolgedessen lässt sich Formel (1) auch schreiben, indem $b \cong c \cong \sigma_0$ gesetzt wird:

$$\underline{(\sigma + \sigma_0) = \sigma_0 e^{a \cdot s}} \quad (2)$$

oder logarithmiert:

$$\log (\sigma_0 + \sigma) = \log \sigma_0 + a \cdot s \log e \quad (3)$$

oder

$$s = K \log \left(\frac{\sigma_0 + \sigma}{\sigma_0} \right) = K' + K \log (\sigma_0 + \sigma) \quad (4)$$

wobei

$$K = \frac{1}{a \log e} \text{ und } K' = -K \log \sigma_0$$

bedeuten.

In obiger Formel haben die Festwerte bestimmte physikalische Bedeutung:

σ_0 bedeutet die Grösse des Druckes, der durch die Kapillarkräfte, durch die molekularen Anziehungskräfte und durch die chemisch-physikalischen Kräfte auf das Material ausgeübt wird, wenn es vom zähflüssigen (viskosen) in den elastisch-plastischen Zustand übergeht. Dies ist der Fall an der sog. Fliessgrenze, die z. B. nach ATTERBERG mit Hilfe des CASAGRAND'schen Fliessgerätes bestimmt wird.

Wird die Gleichung (4) differenziert, so wird das HOOKE'sche Elastizitätsgesetz gefunden:

$$ds = d\sigma \cdot \frac{K}{\ln 10 \cdot \sigma_0} = \frac{d\sigma}{E}.$$

3. Zusammenfassung.

Die Druckverformungsgesetze lauten unter Berücksichtigung der Kapillarkräfte, der molekularen Anziehungskräfte und der chemisch-elektrischen Kräfte:

a) für plastisch-elastische Körper $s = K \log \left(\frac{\sigma_0 + \sigma}{\sigma_0} \right)$ (nach BENDEL)

b) für ideal-elastische Körper $s = \sigma \cdot \frac{K}{\ln 10 \cdot \sigma_0} = \frac{\sigma}{E}$ (nach HOOKE),
als Sonderfall des allgemein gültigen Falles nach BENDEL).

Apparat zur automatischen Thermoanalyse

von A. PICCARD (Aluminium-Industrie A.G., Chippis).

Es wird ein Apparat beschrieben, welcher die Thermoanalyse von Schmelzflüssen ausführt, indem er direkt die OSMOND'sche Kurve photographisch registriert. Als einziges bewegliches Organ weist der Apparat ein Spiegelgalvanometer auf. Er beruht auf der Tatsache, dass eine bestimmte Lichtmenge nötig ist, um „hartes“ photographisches Papier zu schwärzen.

Eine ausführliche Beschreibung des Apparates soll in den H. P. A. erscheinen, s. S. 460.

Zur Elektrizitätslehre I

von H. SCHILT (Biel).

Die Elektrizitätslehre ist wesentlich durch die historische Entwicklung beeinflusst, welche folgende Mängel bedingt:

1. Reduktion der Elektrizitätslehre auf die Mechanik.
2. Betonen einer formalen aber physikalisch unbegründeten Symmetrie zwischen elektrischen und magnetischen Grössen.
3. Definition von Einheiten, welche in der Praxis nicht benutzt werden.
4. Die Hauptgleichungen enthalten unübersichtliche Massfaktoren, die einen Übergang zu andern Maßsystemen erschweren.
5. Zusammenstellung von elektrischen und magnetischen Feldgrössen, die nach der Relativitätstheorie nicht zusammengehören.

In einem Abriss der Elektrizitätslehre, der elementar gehalten ist und nächstens erscheinen soll, werden diese Mängel durch geeignete Definitionen und folgerichtige Ableitungen umgangen.

Man führt die Ladung als neue Grösse ein, deren Dimension gleichberechtigt zu den Dimensionen der Länge, der Zeit und der Masse tritt. Für die Ladung gilt ein Erhaltungssatz:

$$\operatorname{div} \vec{j} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0,$$

$$\vec{j} = \text{Stromdichte, } \varrho = \text{Ladungsdichte}$$

Der elektrischen Feldstärke \vec{E} und der magnetischen Induktion \vec{B} wird eine physikalische Realität zugeschrieben (elektromagnetische Wellen im Vakuum). Sie werden nach physikalischen Gesichtspunkten in symmetrischer Weise mit Hilfe der Kraft \vec{K} definiert, die die Felder auf eine ruhende, bzw. bewegte Ladung ausüben:

$$\vec{K} = e \vec{E}, \quad \vec{K} = e \vec{v} \times \vec{B}$$

$$e = \text{Probeladung, } \vec{v} = \text{Geschwindigkeit dieser Ladung.}$$

Die Wechselwirkungen zwischen Ladung und Felder werden durch die MAXWELL'schen Gesetze beschrieben. Diese sind in der anschaulichen Integralform und in der bekannten Differentialform erläutert. Der Kürze halber erwähnen wir hier nur die Differentialform:

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad \text{I}$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{Induktionsgesetz}) \quad \text{II}$$

$$\epsilon_0 \operatorname{div} \vec{E} = \varrho \quad \text{III}$$

$\epsilon_0 = \text{Influenzkonstante}$

$$\frac{1}{\mu_0} \operatorname{rot} \vec{B} - \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{j} \quad (\text{Durchflutungsgesetz}) \quad \text{IV}$$

$\mu_0 = \text{Induktionskonstante}$

$$\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-14} \text{ As/Vcm}, \quad \mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ Vs/Acm}$$

Aus II und IV (mit $j=0$) folgt die Wellengleichung:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0,$$

wobei die Ausbreitungsgeschwindigkeit c der Beziehung genügt:

$$c^2 \mu_0 \epsilon_0 = 1$$

Anwesenheit von Materie.

Grundsätzlich gelten die vier MAXWELL'schen Gleichungen unverändert, auch wenn Materie vorhanden ist. Jedoch müssten in

der Landungs- und Stromdichte auch die Molekularladungen und -ströme berücksichtigt werden (Polarisation und Magnetisierung) Die Felder, die von den direkt messbaren Ladungen und Ströme herrühren, geben mit der Polarisation und der Magnetisierung zusammen die resultierenden Felder \tilde{E} und \tilde{B} . Es ist üblich, zwei Materialkonstanten zu benutzen (Dielektrizitätskonstante ϵ und Permeabilität μ) und damit Hilfsgrößen \tilde{D} und \tilde{H} zu definieren, dabei werden die Massfaktoren ϵ_0 und μ_0 mit in die Definition eingeschlossen: Elektrische Erregung $\tilde{D} = \epsilon_0 \epsilon \tilde{E}$, magn. Feldstärke $\tilde{H} = \frac{1}{\mu_0 \mu} \tilde{B}$. Die Größen \tilde{D} und \tilde{H} sind in die III und IV MAXWELLSche Gleichung einzuführen:

$$\operatorname{div} \tilde{D} = \varrho \quad \text{III}$$

$$\operatorname{rot} \tilde{H} - \frac{\partial \tilde{D}}{\partial t} = \tilde{j}. \quad \text{IV}$$

Hierin bedeuten ϱ und \tilde{j} nur die direkt messbaren Ladungen und Ströme, Polarisation und Magnetisierung sind durch die Größen \tilde{D} und \tilde{H} berücksichtigt.

Zur Elektrizitätslehre II

von A. MERCIER (Bern).

(Erscheint im Rahmen einer umfangreichen Veröffentlichung.)

Magnétogalvanisme, rotations de moments et translations de parois de domaines cristallins élémentaires

Par ALBERT PERRIER (Lausanne).

On sait que dans les groupements (domaines) élémentaires de WEISS, les variations d'orientation de l'aimantation spontanée (\mathcal{J}_w), s'accomplissent et par des rotations réversibles continues et par des pivotements discontinus (retournements, Umklappprozesse).

Les susceptibilités initiales très élevées de certains fers réalisés il y a quelques années ont conduit à l'opinion que les polarisations réversibles ne sauraient, dans les champs faibles, être attribuées à

des rotations et l'on a proposé (F. BLOCH, R. BECKER¹⁾ le mécanisme d'un pivotement semblable au rabattement irréversible soit la séparation d'un même domaine élémentaire en deux régions où les moments diffèrent par leur sens de 90 à 180°, la région frontière (paroi) se translatant sous l'action du champ extérieur dans le sens qui assure une baisse de l'énergie potentielle. Mais pour rendre compte de la susceptibilité initiale, on admet que cette *translation* est bien déterminée au début en fonction du champ et par conséquent réversible („umkehrbare Wandverschiebung“.)

Les physiciens qui se placent à ce point de vue admettent de plus que, dans ces limites de champ, aucune *rotation* réversible ne se fait sentir à un degré appréciable.

Les données numériques de mesures proprement magnétiques ne semblent pas, à l'avis de l'auteur, suffire pour conclure d'une manière aussi générale et catégorique; et il expose, dans cette communication le principe d'une méthode indirecte (non magnétique) devant permettre de trancher entre les mécanismes de rotation et de translation, éventuellement de discriminer les parts imputables à l'un et à l'autre dans des matières diverses.

Cette méthode comporte des *mesures électriques* et se base sur les interprétations théoriques des effets magnétogalvaniques et magnétothermoélectriques exposées à diverses séances antérieures de la Société Suisse de Physique. Leur caractère le plus essentiel est marqué, pour les milieux ferromagnétiques, par l'abandon du champ inducteur en tant que facteur immédiatement déterminant et son remplacement par des *paramètres magnétogalvaniques spontanés*, grandeurs réversibles reliables directement aux propriétés des réseaux („Strukturunabhängige“ Eigenschaften).

De ce domaine général, la présente communication détache le phénomène de la *modification magnétique de la conduction électrique* (effet magnétogalvanique longitudinal, «magnétorésistance») et le soumet à une discussion attentive du point de vue théorique rappelé.

En faisant appel simplement à des considérations générales de symétrie, on se rend déjà compte que la magnétorésistance doit se manifester différemment selon les mécanismes de détail de la polarisation observable. L'étude a ensuite été poussée plus avant.

¹⁾ Voir p. ex.: R. M. BOZORTH, The present Status of ferromagnetic Theory in The Bell System technical Journal, v. XV, pp. 63—91 (1936); id. The Physical Basis of the Ferromagnetism, id. XIX, pp. 1—39 (1939). — Probleme der technischen Magnetisierungskurve, *Göttinger Vorträge*. Springer 1938. — R. BECKER & W. DÖRING, Ferromagnetismus. Springer 1939.

a) *Mécanisme des rotations réversibles.* — Une publication antérieure¹⁾ a établi l'expression générale suivante de l'anisotropie observable de conductibilité électrique correspondant à une polarisation quelconque caractérisée par une fonction de répartition $f(\gamma)$ des vecteurs \mathfrak{I}_w autour de, \mathcal{H} ($\gamma = \angle \mathfrak{I}_w \mathcal{H}$)

$$\Delta\lambda = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp} = \Delta A \left[1 - \frac{3\pi}{N} \int_0^{\pi} f(\gamma) \sin^3 \gamma d\gamma \right]$$

c'est $\Delta\lambda$ qui exprime le mieux l'inverse de la magnétorésistance. ΔA = anisotropie spontanée moyenne liée à \mathfrak{I}_w et aux paramètres cristallins, grandeur essentielle de la théorie, indépendante des actions extrêmes, et donc caractéristique d'un milieu donné.

Faisons varier \mathcal{H} de $\delta\mathcal{H}$ faible, chacun des γ varie de $\delta\gamma$; on verrait que la nouvelle répartition donne une probabilité de présence dans la zone sphérique d'ouverture $d\gamma$ de

$$\frac{N}{2\pi} \cdot \frac{\sin(\gamma - \delta\gamma)}{\sin \gamma}$$

N — nombre total de domaines élémentaires dans l'unité de volume, ce qui entraîne une variation:

$$\delta\Delta\lambda = \Delta A \left(1 - \frac{3}{4} \int_0^{\pi} \sin(\gamma - \delta\gamma) \sin^2 \gamma d\gamma \right)$$

et, par un développement en série et négligence des termes d'ordre subordonné:

$$\delta\Delta\lambda = \frac{3}{8} \Delta A \int_0^{\pi} \delta^2 \gamma \sin^3 \gamma d\gamma.$$

Introduisant enfin pour symboliser l'hypothèse de rotations réversibles quasi-élastiques:

$$\delta\gamma = -C \mathfrak{I}_w \sin \gamma \delta\mathcal{H}$$

¹⁾ A. PERRIER, Théorèmes sur les effets magnétogalvaniques longitudinaux et effets connexes dans les milieux ferromagnétiques. Soc. S. de Phys. Locarno. 24 (IX), 1939; Actes Soc. helv. Sc. nat. 1939, p. 15. — Avec plus de détails: Interprétation et liaison des effets électriques de déformation et d'aimantation, H.P.A. v. XVII, pp. 553—570 (1944).

il vient, tous calculs exécutés :

$$\delta \Delta \lambda = \frac{2}{5} C^2 \mathfrak{D}_w^2 \Delta \lambda \delta^2 \mathcal{H}.$$

Loi typiquement hyperbolique caractérisant la magnétorésistance initiale.

b) *Translations de parois.* — Ici, un raisonnement purement géométrique dispense de tout calcul : les symétries caractéristiques du courant électrique et de la polarisation magnétique impliquent que les effets longitudinaux au courant demeurent *indifférents à un renversement* soit de la polarisation, soit des courants.

Il en découle que les pivotements de 180° tant réversibles qu'irréversibles n'entraînent aucune altération de la conductibilité électrique.

On démontrerait ensuite que, bien que des translations de parois entre régions où le moments forment des \angle de $90-180^\circ$ provoquent des variations de conductibilité, ces effets doivent *s'annuler deux à deux*; mais seulement si l'on part d'un état anisotrope par compensation, ce qui est la condition même imposée ici. De sorte que, de manière tout à fait générale, *la conduction initiale n'est pas modifiée par aimantation résultant exclusivement de translations réversibles de parois.*

Il y a donc *nette opposition à ce point de vue entre les deux mécanismes*: d'un part *invariabilité* (translations de parois) et de l'autre *loi parabolique caractérisée*.

Si l'expérience révèle l'absence de toute magnétorésistance initiale, elle condamne l'hypothèse de rotations, alors qu'au contraire, l'apparition d'une variation parabolique à tangente horizontale à l'origine décèlerait de telles rotations. Enfin l'entrée en jeu tardive de rotations devrait se manifester par un « coude » de la courbe, dont l'abscisse renseignerait sur le champ minimum nécessaire à l'apparition de ce mécanisme et ainsi sur la grandeur des énergies de couplage.

L'expérience sur des fers usuels nécessitera la mesure de variations de résistance de l'ordre du $1/10000$ à $1/100$ près. Cela implique pratiquement une sensibilité de quelques 10^{-9} V., encore accessible. Mais un écueil redoutable est la variation thermique de la conductibilité; l'auteur se propose de le tourner par un montage double strictement symétrique.

Remarques diverses. - 1) En appliquant l'expression générale de l'aimantation observable

$$\mathfrak{J} = \frac{2\pi}{N} \mathfrak{J}_w \int_0^\pi f(\gamma) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma^1)$$

les conditions générales étant les mêmes que plus haut, et poursuivant un calcul analogue, on établit pour l'aimantation initiale réversible due exclusivement à des rotations.

$$\delta \mathfrak{J} - \frac{1}{3} C \mathfrak{J}_w^2 \delta \mathcal{H}$$

ou pour la susceptibilité initiale.

$$\delta \mathfrak{J} / \delta \mathcal{H} = \frac{1}{3} \cdot C \mathfrak{J}_w^2.$$

La constante C apparaît dans les fonctions aimantation et magnétoconduction à des puissances différentes; les paramètres fondamentaux \mathcal{A} et \mathfrak{J}_w sont directement accessibles à l'expérience. En sorte qu'au cas où la loi parabolique se vérifierait, des recoupements très utiles seront possibles.

2) Les propositions formulées pourraient suggérer l'objection qu'il est difficile de concevoir qu'une grandeur physique réversible puisse être *différente* pour des *mêmes états de polarisation* et dépende du mécanisme pour les atteindre: la réponse est que l'identité des états n'est que macroscopique, elle cesse dans les éléments cristallins.

3) Des propositions corrélatives pourraient être manifestement établies pour les pouvoirs thermoélectriques, la conduction calorifique et la magnétostriction; les caractères généraux de symétrie étant les mêmes.

4) En net contraste, les phénomènes magnétogalvaniques et magnétothermoélectriques *transversaux* (effet HALL et autres apparentés) sont, eux, tout à fait indifférents aux mécanismes particuliers d'orientation des moments dans les domaines de WEISS. L'auteur a en effet établi antérieurement que les grandeurs qui expriment ces phénomènes doivent être des fonctions *univoques* de l'*aimantation observable* (v. plus haut, note de 1933).

¹⁾ A. PERRIER, Théorèmes sur la variation des effets magnétogalvanique transversaux et effets connexes dans les milieux ferromagnétiques. H.P.A., v. VI (1933), p. 461.

Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis

von E. MIESCHER und K. TSCHUDIN (Basel).

Es mag überraschen, dass trotz der überaus vielfältigen Messungen an der Substanz Wasser¹⁾ bis heute keine Bestimmungen der Verdampfungsgeschwindigkeit des Eises vorliegen. Zwar kann nach kinetischen Formeln dafür ein Maximalwert aus der Grösse des Sättigungsdruckes abgeleitet werden, doch hat sich gerade für flüssiges Wasser nach den übereinstimmenden Untersuchungen von ALTY²⁾ und PRÜGER³⁾ ergeben, dass der wahre Wert in diesem Falle viel kleiner ist. Als Verdampfungskoeffizient fand sich 0,04, was bedeutet, dass 96% der aus dem Dampf auf die Wasseroberfläche auftreffenden Moleküle reflektiert werden.

Zur Ermittlung der wahren Verdampfungsgeschwindigkeit muss die Dampfphase so rasch entfernt werden, dass durch sie die die Oberfläche verlassenden Teilchen nicht beeinflusst werden. Dies wird dadurch erreicht, dass der Dampf an einer tiefgeköhlten Fläche kondensiert wird, deren Abstand von der verdampfenden Oberfläche klein gegen die freie Weglänge ist. Im vorliegenden Fall wurden an einer elektrischen Vakuumwaage, wie sie früher beschrieben worden ist⁴⁾, die Gewichtsabnahmen einer dünnen Eisschicht von etwa 1 cm² Oberfläche gemessen, der von der einen Seite durch Strahlungsheizung Wärme zugeführt werden konnte, während ihr auf der anderen Seite im Abstand von wenigen mm eine mit flüssiger Luft geköhlte Auffangfläche gegenüberstand. Der Temperaturbereich, innerhalb dessen so Verdampfungsgeschwindigkeiten der Grösse 10⁻⁴ bis 10⁻⁶ gcm⁻²sec⁻¹ gemessen werden können, ist nach unten durch die Empfindlichkeit der Waage, nach oben durch die freie Weglänge begrenzt. Für Eis ergab sich -60 bis -85° C. Die exakte Messung der Oberflächentemperatur, von der die Verdampfungsgeschwindigkeit exponentiell abhängt, bereitet die Hauptschwierigkeit. Sie erfolgte mit Thermoelement von 0,05 mm Drahtdurchmesser und Kompensationsapparat. Zahlreiche Messreihen, über die in der später erscheinenden ausführlichen Arbeit Einzelheiten mitgeteilt werden, ergaben für Eis Verdampfungskoeffizienten der Grösse 0,9. Dieses Resultat zeigt, dass die an der flüssigen Phase festgestellte, vielleicht Assoziations-

¹⁾ N. E. DORSEY: „Properties of ordinary water-substance“. Reinhold, New York 1940.

²⁾ T. ALTY and C. A. MACKAY: Proc. Roy. Soc. London A. **149**, 104, 1935.

³⁾ W. PRÜGER, Zeitschr. f. Phys. **115**, 202, 1940.

⁴⁾ E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **14**, 508, 1941; F. METZGER, Helv. Phys. Acta **16**, 323, 1943.

phänomenen zuzuschreibende starke Kondensationsbehinderung an der festen Phase fehlt, wo ja auch nach früheren Bestimmungen¹⁾ die Verdampfung in der Form nichtassoziierter Moleküle erfolgt.

Paaremission des ThC''

VON H. BRADT, J. HALTER, H.-G. HEINE und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich).

Die Emission von Paaren bei einem kleinen Bruchteil der radioaktiven Umwandlungen des Thorium C''-Kerns wird auf zwei Arten untersucht: 1. durch Registrierung von *Dreifachkoinzidenzen* dreier, bezüglich der ThC''-Quelle symmetrisch angeordneter β -Zählrohre (siehe BRADT, HEINE und SCHERRER²⁾) und 2. durch Beobachtung mittels einer durch zwei Koinzidenzzählrohre *gesteuerten Wilsonkammer*.

Die Registrierung von *Dreifachkoinzidenzen* ist eine zur Untersuchung der bei der radioaktiven Umwandlung auftretenden Paaremission geeignete Methode, da ja die Emission eines Paares gleichzeitig mit derjenigen des Zerfallselektrons erfolgt. Zweifachkoinzidenzen hingegen können noch durch andere, gleichzeitig mit dem Zerfallselektron ausgesandte Strahlung (γ -Quanten, Konversionselektronen) verursacht werden. Die durch Messung der Häufigkeit von Dreifachkoinzidenzen mit reinem ThC'' (isoliert nach der Rückstossmethode) bestimmte Wahrscheinlichkeit der Paaremission ergab sich zu

$$W_{\text{Paar-Em.}} = (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ Paare pro ThC''-Zerfall.}$$

Bei Berücksichtigung einer Richtungskorrelation der Teilchen würde sich dieser Wert noch etwas vergrössern.

Auf *Wilsonkammeraufnahmen* ist mit ThC'' (CHADWICK, BLACKETT und OCCHIALINI³⁾, HEINE⁴⁾) – ebenso wie mit anderen β -Strahlern – unter etwa 100 Spuren von Zerfallselektronen eine Spur beobachtet worden, welche als Bahn eines positiv geladenen, von der Quelle emittierten Elektrons erscheint. Die Schwierigkeiten, die sich bei dem Versuch einer Deutung dieser Beobachtungen ergeben, sind früher diskutiert worden (BRADT, HEINE und SCHERRER²⁾, BRADT⁵⁾).

¹⁾ E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* **14**, 508, 1941; F. METZGER, *Helv. Phys. Acta*, **16**, 32, 1943.

²⁾ H. BRADT, H.-G. HEINE und P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta* **16**, 491, 1943.

³⁾ J. CHADWICK, P. M. S. BLACKETT und G. P. S. OCCHIALINI, *Proc. Roy. Soc.* **144**, 235, 1934.

⁴⁾ H.-G. Heine, *Helv. Phys. Acta* **17**, 273, 1944.

⁵⁾ H. BRADT, *Helv. Phys. Acta* **17**, 59, 1944.

Insbesondere ist beim ThC'' nach den Messungen von ALICHANOW, ALICHANIAN und KOSODAŖEW¹⁾ die Wahrscheinlichkeit der Emission von Elektronenpaaren infolge Paarkonversion der intensiven 2,62 MeV γ -Strahlung nur von der Grössenordnung des theoretisch für 2,62 MeV Quadrupolstrahlung von JAEGER und HULME²⁾ berechneten Werts

$$W_{\gamma\text{-Paarkonv.}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Paare pro } \text{ThC}''\text{-Zerfall.}$$

Auf Grund des Resultats der Zählrohrkoinzidenzmessungen wurde daher das Ergebnis der früheren Wilsonkammeruntersuchungen mit einer verbesserten Methode erneut nachgeprüft. Zwei β -Zählrohre (Zählrohrfenster $25 \mu \text{ Al}$) wurden in die Wilsonkammer eingebaut und deren Expansionsmechanismus durch Koinzidenzen dieser Zählrohre ausgelöst. Das Zeitintervall ($\sim 0,01 \text{ sec}$) zwischen den Zählrohrentladungen und der Expansion der Wilsonkammer war so gewählt, dass die zur Zeit des Durchgangs der Teilchen längs der Bahn gebildeten Ionen bis zur erfolgten Expansion etwas diffundiert waren. Die Spuren derjenigen Teilchen, welche die Koinzidenz ausgelöst hatten, waren somit durch ihren schwach diffusen Charakter leicht identifizierbar.

Es zeigte sich, dass auf den Aufnahmen in der Tat alle von der Quelle ausgehenden „positiven“ Spuren, welche bei den Zählrohren endigten, ausnahmslos diesen leicht diffusen Charakter besaßen. Demnach kann kaum ein Zweifel übrig bleiben, dass diese Spuren Bahnen positiv geladener Teilchen sind, welche zusammen mit einem negativen Partner beim β -Zerfall des ThC'' ausgesandt werden; ausgelöst wird eine Expansion, bei der eine solche „positive“ Spur sichtbar wird, wenn das positive Teilchen in das eine, der negative Partner oder das Zerfallselektron in das andere Zählrohr eintritt.

Die Steuerung der Wilsonkammer durch *Zweifach*koinzidenzen bringt es mit sich, dass auch eine Reihe anderer Prozesse die Wilsonkammerexpansion auslösen können (neben horizontalen Höhenstrahlen und Schauern, Elektronenreflexion an den Zählrohrwänden, (β, γ) -Koinzidenzen usw.). Die relative Häufigkeit derjenigen Aufnahmen aber, auf welchen positive Spuren mit leicht diffusem Charakter in Richtung der Zählrohre sichtbar sind, entspricht gut der durch die Dreifachkoinzidenzmessungen bestimmten Paar-Emissionswahrscheinlichkeit und bestätigt das Ergebnis der früheren Wilsonkammeruntersuchung der Paaremission des ThC'' .

¹⁾ A. I. ALICHANOW, A. I. ALICHANIAN und M. S. KOSODAŖEW, Journ. de phys. **7**, 163, 1936.

²⁾ J. C. JAEGER und H. R. HULME, Proc. Roy. Soc. **148**, 708, 1935.

Dielektrische Untersuchungen an polymeren Flüssigkeiten

von R. GOLDSCHMIDT (Cossonay-Gare).

Es wird über technische Untersuchungen an Ölen und sogenannten Weichmachern berichtet. Ausser spezifischem Gewicht Ausdehnungskoeffizient und Viskosität werden Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel bei verschiedenen Frequenzen im Temperaturbereich von -60 bis etwa $+60^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Bei einem Benzolderivat werden ausserordentlich hohe Werte gefunden. Es wird dann noch auf Kristallisationserscheinungen bei Ozokerit-Kolophoniumgemischen hingewiesen. Diagramme, Photos und Muster erläutern die Ausführungen. Ausführlicherer Bericht erfolgt in den *Helvetica Physica Acta*.

Apparat zur automatischen Thermoanalyse

von A. Piccard.

(12. IX. 1945.)

Zusammenfassung. Es wird ein Apparat beschrieben, welcher die Thermoanalyse von Schmelzflüssen ausführt, indem er direkt die Osmond'sche Kurve photographisch registriert. Als einziges bewegliches Organ enthält der Apparat ein Spiegelgalvanometer. Er beruht auf der Tatsache, dass eine bestimmte Lichtmenge nötig ist, um „hartes“ photographisches Papier zu schwärzen.

Einleitung.

Bei vielen technischen Verfahren gelangt man mehr und mehr dazu, teure chemische Analysen durch physikalische Untersuchungsmethoden zu ersetzen, da sich dieselben weitgehend mechanisieren lassen. Die Thermoanalyse gehört in dieses Gebiet. Lässt man eine erhitzte Substanz durch Strahlung und Wärmeleitung sich abkühlen, so nimmt die Temperatur nur dann nach einem einfachen asymptotischen Gesetz ab, wenn die spezifische Wärme des Körpers konstant ist oder sich nur entsprechend einem einfachen stetigen Gesetz ändert. Alle Diskontinuitäten der spezifischen Wärme und besonders alle Transformationswärmen spiegeln sich dagegen in der Abkühlungskurve wieder. Da diese Erscheinungen naturgemäss durch die Zusammensetzung des Körpers beeinflusst werden, so kann die Abkühlungskurve eines Materials über dessen Zusammensetzung in manchen Fällen weitgehende Aufschlüsse liefern. Dieses Verfahren nennt man Thermoanalyse. Es ist selbstverständlich, dass diese Analysenmethode nur dann anwendbar ist, wenn durch Vorversuche der Einfluss der Zusammensetzung auf die Abkühlungskurve aufgeklärt worden ist. Die Thermoanalyse ist daher eine empirische Messmethode, welche dann rationell arbeitet, wenn bestimmte Analysen serienweise ausgeführt werden müssen. Darin ist die weitgehende Anwendung der Thermoanalyse in der Technik begründet. Die Aluminiumfabrikation z. B., welche sich bei der Elektrolyse Gemische geschmolzener Salze bedient, deren chemische Analysen sehr zeitraubend und nicht leicht auswertbar sind, hat in der Thermoanalyse einen grossen Helfer gefunden¹⁾.

Die Abkühlungskurve.

In der Abkühlungskurve sind die sogenannten Haltepunkte besonders interessant. Es sind dies die Temperaturen, bei welchen infolge einer Umwandlung oder Erstarrung endliche Wärmemengen längs eines unendlich kleinen Temperaturintervalles frei werden. Hier bleibt bei der Abkühlung die Temperatur eine gewisse Zeit lang konstant.

Trägt man die beobachteten Temperaturen t in Funktion der Zeit z auf, so erscheinen die Haltepunkte auf der Abkühlungskurve als mehr oder weniger lange horizontale Strecken. Kurzdauernde Haltepunkte treten dabei nicht deutlich hervor und können daher leicht übersehen werden (Fig. 1).

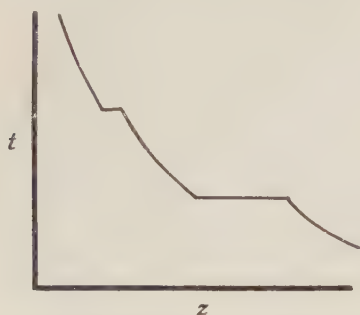


Fig. 1.

Normale Abkühlungs-Kurve..

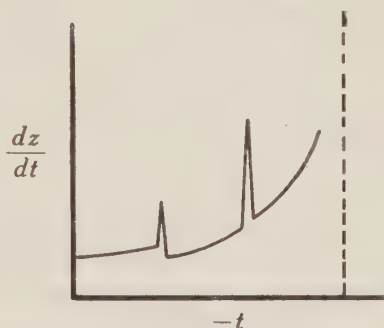


Fig. 2.

Osmond'sche Kurve.

Es sind schon verschiedene Methoden in Anwendung gebracht worden, welche die Thermoanalyse verfeinern und bessere Resultate liefern, wie z. B. Differentialmethoden, welche den Prüfling mit einer andern Standardsubstanz vergleichen. In vielen Fällen genügt es, die einfache Abkühlungskurve aufzunehmen, sie aber anders darzustellen. Statt t in Funktion von z aufzunehmen, kann man den reziproken Wert der Abkühlungsgeschwindigkeit in Funktion der Temperatur auftragen, also $\frac{dz}{dt}$ in Funktion von t . Dies ist die Osmond'sche Kurve, welche die Verweilungszeiten des abkühlenden Materials bei den verschiedenen Temperaturen angibt. In dieser Darstellung müsste jeder Haltepunkt in Form einer unendlich hohen Abszisse erscheinen. Da aber praktisch die erfassbaren Zeitabschnitte dz nie unendlich kurz sind, so erscheinen die Haltepunkte (Transformationspunkte) als mehr oder weniger ausgeprägte Spitzen. Änderungen der spezifischen Wärme dagegen äussern sich als vertikale Verschiebung der Kurve (Fig. 2).

Aufnahme der Abkühlungskurve.

Verschiedene Methoden wurden schon beschrieben, welche die Kurve der Verweilungszeiten mit einem Thermolement aufnehmen und direkt in der eben beschriebenen Darstellung erhalten lassen. Nach dem ältesten Arbeitsverfahren beobachtet man die Temperatur mit einem Galvanometer und stoppt jeweils die Zeiten ab, welche der Zeiger braucht, um gewisse konstante Intervalle, z. B. 0,1 mV, zu überstreichen und liest gleichzeitig den Stand des Zeigers ab. Diese Methode ist in instrumenteller Hinsicht die einfachste. Sie ist aber sehr anstrengend und zeitraubend. Um die Feinheiten der Abkühlungskurve erfassen zu können, muss man sehr kleine Temperaturintervalle abstoppen. Dies ist nur möglich, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit klein gehalten werden kann. Man braucht dazu nicht nur viel Zeit, sondern auch viel Material.

Daher bestand das Bestreben, die visuelle Beobachtung durch automatisch arbeitende Instrumente zu ersetzen. Dies ist natürlich wohl möglich. Es führt aber leicht zu recht komplizierten Apparaturen.

Wir nahmen uns deshalb vor, einen möglichst einfachen Apparat zu konstruieren, welcher auf automatischem Wege direkt die Osmond'sche Kurve ergibt. Als einziges bewegliches Organ besitzt unser Apparat ein Galvanometer. Dieses trägt auf einem photographischen Papier die gewünschte Kurve direkt auf. Das geschieht nach folgender Methode:

Der Lichtzeiger des Galvanometers stellt einen feinen vertikalen hellen Strich dar. Dieser bestreicht bei seiner Bewegung die ganze Fläche des registrierenden Papiers. Der Lichtstrich weist aber keine homogene Lichtstärke auf, sondern diese nimmt von unten nach oben kontinuierlich ab. Je langsamer der Lichtzeiger über das Papier streicht, desto höher reicht auf dem Papier die Zone, welche eine bestimmte Belichtung erhalten hat. Die Kurven gleicher Belichtung stellen daher Verweilungskurven dar. Wenn man nun ein sehr „hart“ arbeitendes Papier verwendet, kann man es so einrichten, dass das Papier durch eine bestimmte Belichtung geschwärzt wird und bei einer nur wenig geringeren Belichtung weiss bleibt. Die Grenze zwischen schwarzer und weisser Zone ergibt dann die Registrierung der gesuchten Verweilungskurve. Wenn die Belichtungsintensität des Lichtzeigers mit der Höhe linear abnimmt, so sind die Ordinaten unserer Kurve proportional den Verweilungszeiten, wie dies auf den mit der Stoppuhr aufgenommenen Kurven der Fall ist. Nachteilig ist dabei, dass kurze Verweilungszeiten durch zu kurze, undeutlich sichtbare Ordinaten eingezeichnet werden. Lange Verweilungszeiten dagegen reichen über den Rand

des Diagrammes hinaus. Besser ist es, wenn die Ordinaten nur mit dem Logarithmus der Verweilungszeiten zunehmen. Dies erreicht man durch passende Wahl der Lichtverteilung auf dem Lichtzeiger. Es genügt, zwischen die gleichmässig beleuchtende Lichtquelle und den Spalt der Beleuchtungseinrichtung als Filter einen durch ebene Flächen begrenzten Graukeil einzuschalten. Gleichen Ordinatenzunahmen entsprechen dann gleiche relative Abnahmen der Beleuchtung d. h. die Beleuchtung nimmt mit der Höhe logarithmisch ab, wie es gewünscht wird. Man richtet sich nun so ein, dass auch die längsten Verweilungszeiten das Papier nicht ganz bis zum obern Rand schwärzen.

Der Lichtzeiger hat eine Breite von etwa 0,3 mm. Wegen der unvermeidlichen Diffusion im Papier ist einerseits seine Mitte am stärksten beleuchtet, anderseits fliesst immer etwas Licht seitlich in die Nachbarschaft des Streifens über. Dies ist sehr günstig. Bei jedem Haltepunkt erscheint ein vertikaler Strich, dessen oberes Ende sehr spitz ausläuft, während der Strich in seinen unteren Teilen breiter wird. Man kann also mit grosser Schärfe die Abszissen der Striche ausmessen und daraus die Temperatur der Haltepunkte bestimmen. Das ist die Hauptsache. Die Länge der Striche kann dagegen nicht quantitativ genau gemessen werden. Dies ist aber auch nicht nötig.

Diesem Apparat geben wir die Bezeichnung „Kalorigraph“, den damit erhaltenen Photographien „Kalorigramme“.

Die Konstruktion der Apparatur.

In einem lichtdichten Kasten von 1,20 m Länge befindet sich an einem Ende das Galvanometer G , am andern die Beleuchtungseinrichtung B_1 und die photographische Kassette K . Das Galvanometer ist im Kasten nach JULIUS an Federn erschütterungsfrei aufgehängt. Zwischen Instrument und Dämpfungsscheibe ist eine weitere Feder eingeschaltet, damit auch über dem Weg der Dämpfung keine Erschütterungen an das Galvanometer gelangen können. Ausserdem ist der ganze Kasten mit einer zweiten Juliusaufhängung versehen. Während der Manipulation der Kassette blockiert ein Elektromagnet diese Aufhängung. Der Graufilter F besteht aus einem dünnen halbkreisförmigen Graukeil, der mit einem farblosen Glasstück zu einer planparallelen, kreisrunden Scheibe zusammenverkittet ist. Durch Drehen der Scheibe lässt sich die Progression der Schwärzung längs der Spalte in weiten Grenzen kontinuierlich variieren, so dass der Apparat den verschiedensten Versuchsbedingungen angepasst werden kann. (Fig. 3 und 4.)

Kontrollmessungen, Genauigkeit und Zeitaufwand.

Es ist wichtig, dass man während der Aufnahme die Temperatur der Probe laufend kontrollieren kann. Dazu wurde eine zweite Beleuchtungseinrichtung B_2 eingebaut, welche einen orangeroten

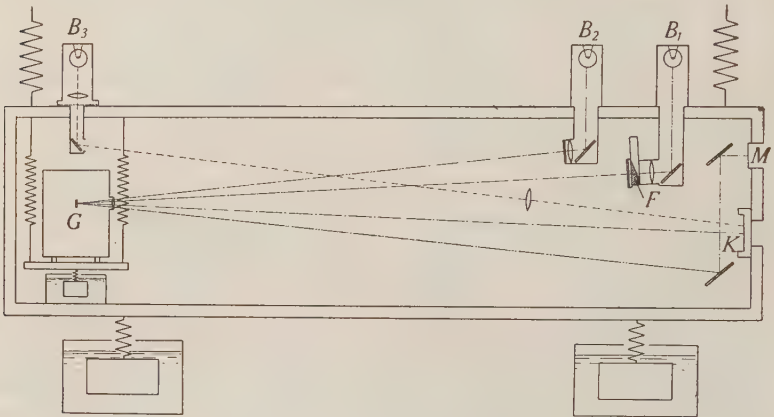


Fig. 3.

Schnitt durch den Kalorigraphen.

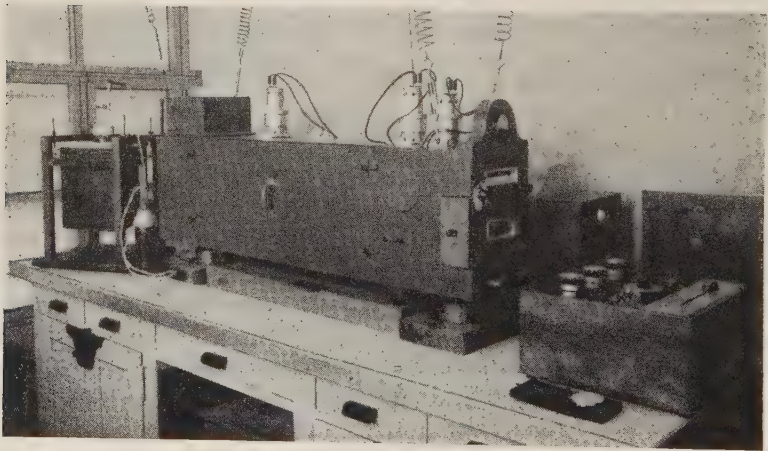


Fig. 4.

Kalorigraph.

Lichtstrahl auf den gleichen Galvanometerspiegel wirft. Auf einem Fenster, welches mit einer gleichgefärbten Mattscheibe M versehen ist, erzeugt dieser Strahl einen zweiten Spot, welcher beständig sichtbar ist. Das orangerote Licht ist ohne Einfluss auf das photo-

graphische Papier. Ein besonderer kleiner Projektionsapparat B_3 registriert bei jeder Aufnahme die Versuchsnummer und eventuelle andere Details, welche man jeweilen auf eine berusste Scheibe aufschreibt. Alle Linsen des Apparates sind aus gewöhnlichen Brillengläsern ausgeschnitten.

Zwecks genauer Auswertung werden auf jeder Aufnahme der Nullpunkt des Galvanometers und der durch 10 mV erzeugte Ausschlag registriert. Hierzu dient ein eigens konstruiertes, mit Weston-Normalelement versehenes Potentiometer, welches mit dem gleichen

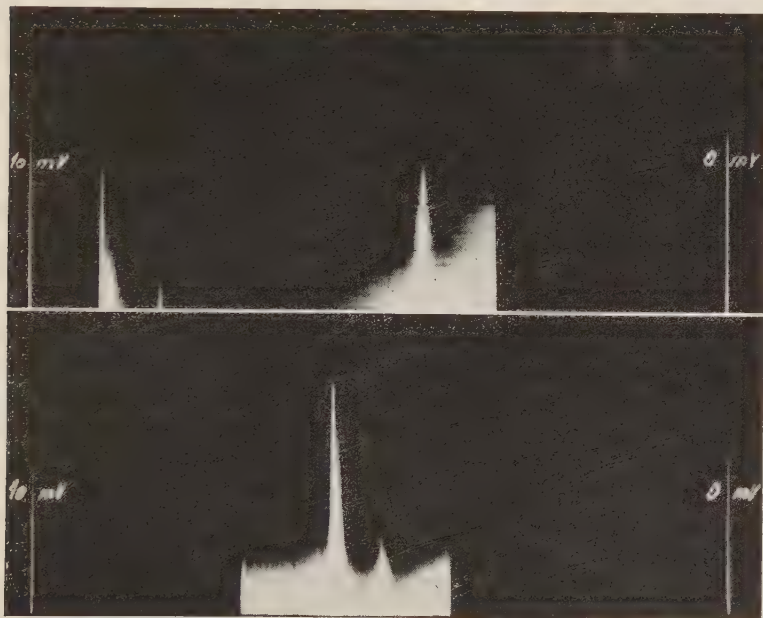


Fig. 5.

Kalorigramme von zwei Schmelzflüssen der Aluminium-Industrie A. G. Chippis.
(negative Reproduktion.)

Galvanometer G arbeitet, wie das Registrierinstrument. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wird so geregelt, dass diese 10 mV genau 10 cm auf dem Papier entsprechen. Eventuelle gleichmässige Deformationen des Papiers, wie sie bei der Entwicklung unvermeidlich sind, können bei der Auswertung des Diagrammes berücksichtigt werden. Man kann beim Einlegen des Papiers in der Kassette auch eine hundertteilige Skala nach dem Kontaktverfahren auf das Papier kopieren. Die Grobeinstellung des Nullpunktes geschieht mechanisch durch Drehen des Galvanometers, die Feineinstellung elektrisch durch einen schwachen Hilfsstrom.

Die Herstellung solcher Kalorigramme dauert, inkl. das Aufheizen des Schmelzgutes und die photographischen Operationen mit der anschliessenden Auswertung im Temperaturbereich 1000 – 500°C maximal 60 Minuten.

Der innere Widerstand des Apparates beträgt 10000 Ohm. Widerstandsänderungen des Thermoelementes sind daher ohne Einfluss auf die Resultate. Zur Kontrolle wurden die Schmelzpunkte einiger reiner Metalle aufgenommen. Hiezu eignet sich besonders Raffinal. Das ist eine Aluminiumqualität, welches nur wenige Zentigramme metallische Verunreinigungen im Kilo enthält. Ihr Schmelzpunkt ist bestimmt worden zu 660,24° C²⁾. Raffinal liefert daher einen Kontrollpunkt, welcher etwa in der Mitte der bei uns gebräuchlichen Kalorigramme liegt. Das oberste Ende der Skale kann mit dem Schmelzpunkt von Feingold kontrolliert werden. Hiezu dient ein besonderer kleiner Ofen, in welchem der Schmelzpunkt eines feinen Golddrahtes visuell beobachtet wird.

Wenn das Thermoelement in gutem Zustand ist, so können sogar bei 1000° C Genauigkeiten von $\pm 1^\circ \text{C}$ erreicht werden.

Als Beleg seien noch zwei Kalorigramme photographisch reproduziert; die Feinheit der Spitzen hat durch die Reproduktion etwas gelitten. Das obere Bild betrifft eine Schmelze, wie sie bei der elektrolytischen Darstellung des Aluminiums verwendet wird. (Messbereich 9,9 mV bis 3,3 mV = 1041° bis 418°). Das untere Bild bezieht sich auf eine Schmelze der Aluminium-Raffination (Messbereich 7 mV bis 4 mV = 782° bis 490°). (Fig. 5.)

Aluminium-Industrie AG., Chippis.

Literatur.

¹⁾ Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. III, Kapitel „Aluminium“, S. 307.

²⁾ C. S. TAYLOR, L. A. WILLEY, DANA W. SMITH & JUNIUS D. EDWARDS: Metal Ind. (1938), 247.

Interferenzarme Schallwand

von Hermann Briner.

(18. IX. 1945.)

Die hin und herschwingende Membran eines Lautsprechers stellt einen Strahler erster Ordnung dar. Durch einen festen Schallschirm sorgt man dafür, dass für den in Frage kommenden Halbraum die Membran als Strahler nullter Ordnung arbeitet. Der Strahlungswiderstand wird dann besonders für tiefe Frequenzen viel grösser, d. h. ohne Schallwand müsste man um dieselbe Schalleistung wie beim Strahler nullter Ordnung auszustrahlen, für entsprechend grössere Membranamplituden sorgen. (Dies unter der Voraussetzung, dass die Membran als starres Gebilde schwingt, sonst stellt sie einen Strahler höherer Ordnung dar)¹⁾. Bei Strahlern höherer Ordnung arbeiten die durch Knotenlinien getrennten Flächenteile gegenphasig, so dass eine Druckerhöhung auf der einen Seite einer Knotenlinie sich mit einer Druckverminderung auf der anderen Seite teilweise ausgleichen kann. Unter gleicher Bedingung ist also die Ausstrahlung bei diesen Strahlern geringer als bei solchen nullter Ordnung, und dies um so mehr, je grösser die Wellenlänge im Vergleich zum Durchmesser ist²⁾. Bei einem Lautsprecher liesse sich der ungünstige Einfluss der rückwärtigen Strahlung durch Abschliessen des hinteren Teils der Membran mit einem starren Gehäuse vermeiden, doch ist diese Massnahme nicht so wirkungsvoll, da der Schallschirm noch dafür sorgt, dass selbst bei tiefen Frequenzen die Abstrahlung im wesentlichen in den Halbraum erfolgt. Dieser Effekt ist praktisch von grösserer Bedeutung¹⁾. Der Idealfall einer unendlich ausgedehnten Schallwand lässt sich nur in seltenen Fällen (Hörsaal, Kinotheater usw.) verwirklichen, wenn der Lautsprecher in eine Wand eingelassen werden kann. Praktisch hat eine zu grosse Ausdehnung des Schallschirmes keinen grossen Einfluss, da dann die Verhältnisse denjenigen der unendlichen Wand nahe kommen. STRUTT³⁾ zeigte, dass der „Sättigungswert“ des Plattenhalbmessers ungefähr gleich einer Viertelwellenlänge sein muss. Für die Frequenz 50 sec^{-1} kommt man dabei auf einen Durchmesser von etwa 340 cm, für 100 sec^{-1} ergibt sich $\varnothing = 170 \text{ cm}$. Im allgemeinen wird man sich aber mit einem kleineren Schirm begnügen müssen.

Bei kleineren kreisförmigen Schallwänden entsteht auf jedem Punkt der Membranachse bei einer gegebenen Frequenz ein Minimum der Schallintensität. Dieses Minimum kommt dadurch zu-

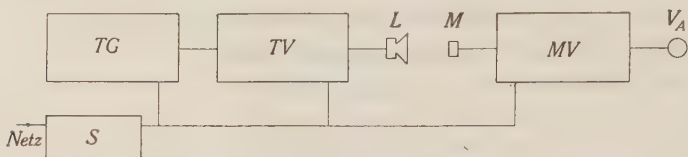


Fig. 1.

Messanordnung.

TG = Tongenerator, TV = Tonverstärker, L = Lautsprecher, M = Mikrophon, MV = Mikrophonverstärker, V_A = Voltmeter, S = Stabilisator.

stande, dass für die betreffende Frequenz die Wegdifferenz des direkten Strahles und des um die Kante gebeugten gerade eine Wellenlänge beträgt. (Die Druckschwankungen auf der Vorder- und

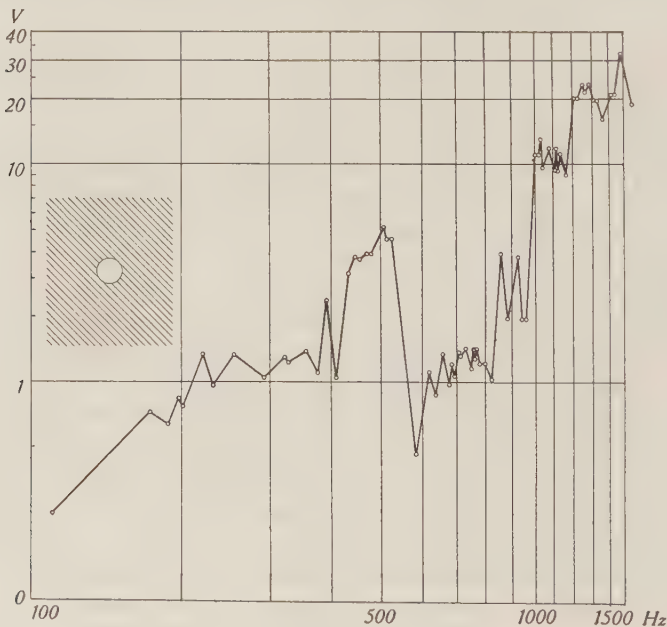


Fig. 2.

Lautsprecher mit unendlicher Schallwand.

der Rückseite sind gegenphasig⁴⁾). Bei grossen Entfernungen vom Schallschirm tritt das Minimum dann ein, wenn die Wellenlänge gleich dem Radius des Schirmes wird⁵⁾. Bei einem rechteckigen oder

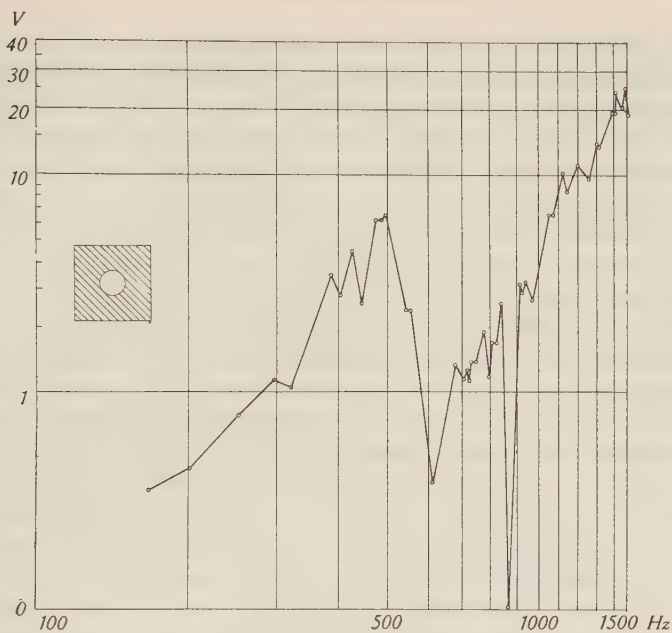


Fig. 3.
Lautsprecher mit quadratischer Schallwand.

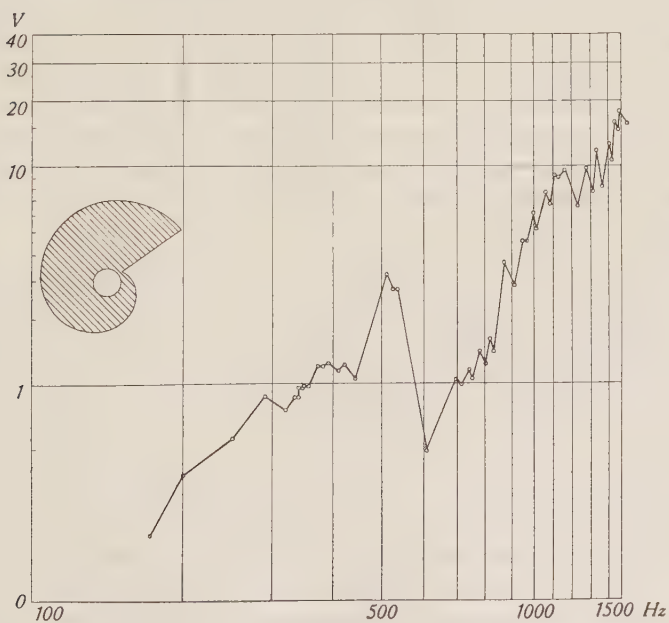


Fig. 4.
Lautsprecher mit unsymmetrischer Schallwand.

quadratischen Schirm liegen die Verhältnisse ganz ähnlich⁴⁾. Auch bei ihnen ergibt sich ein Minimum der Abstrahlung, welches aber nicht der kürzesten Verbindung von der Rückseite der Membran zum Mikrophon entspricht, sondern einem etwas längeren Weg. Dies rührt daher, dass die mittlere Wegdifferenz etwas grösser ist, wegen dem zu den Ecken hin wachsenden Weg. Selbst die Massnahme, den Lautsprecher auf der Rückseite schalldicht abzuschliessen, bringt das Minimum nicht zum Verschwinden³⁾, denn am Rand tritt äussere Beugung auf. Der einzige Weg, um die Interferenzerscheinungen zu vermindern, bleibt der, unsymmetrische Schirme zu konstruieren. BUCHMANN⁴⁾ untersuchte solche, die aus zwei Halbkreisen mit ungleichen Radien zusammengesetzt waren, und solche mit rechteckiger Form, aber seitlich angebrachtem Lautsprecher. Bei diesen Versuchen ergab sich eine Verringerung der Lautstärke bei tieferen Frequenzen wegen der geringeren einseitigen Schirmbreite, und es blieben noch schwache Minima, welche den immerhin noch vorhandenen Symmetrien entsprachen. BUCHMANN kommt zur Schlussfolgerung, dass sich Interferenzen nicht vermeiden lassen und dass sie um so ausgeprägter in Erscheinung treten, je symmetrischer der Schallschirm ist. Wollte man den Schirm so klein machen, dass, bei Unterdrückung der rückwertigen Strahlung, das erste Minimum in das Frequenzgebiet der starken Membranrichtwirkung gelangt und dadurch sich nicht mehr ausbildet, so würde der Abfall nach tiefen Frequenzen höher hinausrücken. Es ist daher zweckmässig, den Schirm möglichst gross und möglichst unsymmetrisch auszuführen und die rückseitige Strahlung durch eine akustische Dämpfung zu unterdrücken. Trotz dieser Dämpfung werden die Interferenzen bleiben, wegen der äusseren Beugung am Rand³⁾.

Es lag nahe, einen Schallschirm zu untersuchen, der durch völliges Fehlen von Symmetrien die Interferenzen über den ganzen Frequenzbereich gleichmässig verteilt. Prinzipiell kommt für die Form einer solchen Wand eine Windung irgend einer Spirale oder eine ähnliche Kurve in Frage. Wegen der Einfachheit der Ausführung wurde die Kreisevolvente gewählt. Der kleinste Abstand vom Rande des Lautsprechers betrug 3 cm, der grösste 64 cm; die grösste Ausdehnung war von 117 cm. Es wurde ein permanentdynamischer Lautsprecher mit 19 cm Membrandurchmesser verwendet. Gemessen wurde die Schallintensität mit einem Kristallmikrophon in 132 cm Abstand vom Schirm. Zur Ausschaltung von reflektierten Wellen wurden die Messungen im Freien ausgeführt mit etwa 4 m über dem Erdboden befestigtem Lautsprecher und Mikrophon. Fig. 1

zeigt das Prinzip der Messanordnung. Da das System Tongenerator, Tonverstärker, Lautsprecher, Mikrophon, Mikrophonverstärker und Messinstrument frequenzabhängig ist, wurde einfachheitshalber auf eine absolute Messung verzichtet und dafür mit denselben Geräten eine Vergleichsmessung mit einer unendlichen Schallwand ausgeführt. Letztere wurde dadurch verwirklicht, dass ein Fenster einer sonst fensterlosen Aussenwand des Institutes durch ein dickes Brett in das der Lautsprecher eingelassen war, verschlossen wurde. Die Strahlung erfolgte nach aussen, wo auch das Mikrophon schwebte. Bei allen Versuchen wurde die Reproduzierbarkeit der Messwerte durch einen Spannungsstabilisator für die Netz-Speisespannung gesichert. Die Figuren 2—4 zeigen die Resultate der Messungen. Abszisse ist der Logarithmus der Frequenz, Ordinate der Logarithmus der am Mikrophonverstärker gemessenen Ausgangsspannung. Fig. 2 gibt die Messwerte für den Lautsprecher in der unendlichen Wand wieder. Da der Tongenerator, die Verstärker mit demselben Instrument wie bei der Messung geprüft und das Mikrophon nach der mitgelieferten Kurve einen glatten Frequenzgang haben, rühren die vielen Zacken der Kurve vom Lautsprecher her. Fig. 3 ist eine Messung mit einer quadratischen Schallwand mit Seitenlänge 62,5 cm. Der Mikrophonabstand von 132 cm ergibt dabei eine Wegdifferenz zwischen dem direkten Weg und demjenigen um die Kante von 34,9 cm, was einer Frequenz von 975 sec^{-1} entspricht. Auf dem Diagramm ist die Lücke der Interferenz bei ca. 870 Hz, was einen Gangunterschied von 38,7 cm ausmacht. Der wirkliche Gangunterschied ist also etwas grösser als der geometrische um die dem Lautsprecher nächste Stelle der Kante. Der Grund dieses Verhaltens wurde weiter oben angegeben. Fig. 4 endlich ist das Resultat der Messung mit der völlig unsymmetrischen Schallwand. Der Vergleich mit der Kurve für unendliche Schallwand zeigt die herrschende Ähnlichkeit. Die tiefen Frequenzen sind etwas stärker geschwächt als bei der quadratischen Wand wegen dem viel geringeren kleinsten Radius des Brettes. Es fehlen hingegen in der Kurve Interferenzstellen, auch ist sie etwas ausgeglichener als die vorhergehenden. Die subjektive Beurteilung des Schirmes, durch Musikanhören ist recht günstig.

Es ist denkbar, durch geeignete Formung der Schallwand die Interferenzen zur weiteren Glättung der Kurve zu benützen; dabei können Resonanzspitzen durch das Anbringen von Resonatoren in der Schallwand abgeschnitten werden⁶⁾.

Die vorliegende Mitteilung erhebt nicht den Anspruch der Vollständigkeit. Es sind noch verschiedene Eigenschaften zu unter-

suchen, wie die Richtstrahlcharakteristik und das Schallfeld, welches wesentlich komplizierter sein dürfte als in den experimentell und theoretisch bekannten symmetrischen Fällen. Aufschlussreich wäre auch die Messung des Schallflusses an der Kante. Auch sind günstige Formen der Schallwand zu ermitteln. Alle diese Messungen gehen über den Rahmen einer vorläufigen Arbeit, sie werden später aufgenommen werden.

Herrn Professor DESSAUER danke ich für die freundliche Unterstützung der Versuche. Auch sollte man der geduldigen Nachbarschaft unseres Gartens gedenken!

Freiburg, Physikalisches Institut der Universität.

Literatur.

- ¹⁾ H. STENZEL: Hdb. d. Experimentalphysik XVII, 2, S. 274 (1934).
 - ²⁾ RICE und KELLOGG: Journ. Amer. Inst. El. Eng., S. 982 (1925).
H. BACKHAUS: Naturwiss. **17**, 811, 835 (1929).
 - ³⁾ M. J. O. STRUTT: ZS. f. techn. Physik **10**, 124 (1929).
 - ⁴⁾ G. BUCHMANN: ZS. f. techn. Physik **17**, 563 (1936) und Akust., ZS. **1**, 169 (1936).
 - ⁵⁾ N. W. McLACHLAN: Loudspeakers.
 - ⁶⁾ H. F. OLSON und J. WOLFF: Journ. acoust. Soc. Amer. **1**, 410 (1930).
-

Structure du nucléon d'après les théories mésoniques à couplage serré

par A. Houriet.

(23 VII. 1945.)

§ 1. Introduction.

L'équation de Dirac attribue au proton un moment magnétique $M_K = \frac{e\hbar}{2\mu_p c}$ tandis que celui du neutron est nul. L'expérience contredit ces prévisions et donne

$$\begin{aligned} M_P^{(\text{exp})} &= 2,7896 \pm 0,0008 M_K^1) \\ M_N^{(\text{exp})} &= -1,935 \pm 0,02 M_K^2). \end{aligned} \quad (1,1)$$

Il est possible de lever cette contradiction en complétant l'équation de Dirac par le terme

$$M_1 \sum_{\mu \nu} F_{\mu \nu} \gamma^\mu \gamma^\nu \quad (1,2)$$

dans lesquelles $F_{\mu \nu}$ désignent les composantes du champ électromagnétique et M_1 un moment supplémentaire³⁾. Cette solution présente l'inconvénient d'être purement descriptive et de n'établir aucune relation entre M_P et M_N .

La théorie de la désintégration β a suggéré une première explication des mesures (1,1): si l'on suppose le nucléon primitif couplé à un champ d'électrons et de neutrinos, tout champ magnétique agit non seulement sur le nucléon, mais aussi sur le champ d'électrons, ce qui induit des moments magnétiques supplémentaires pour le proton et le neutron⁴⁾. La théorie de Yukawa à couplage faible conduit à des résultats analogues quand elle couple des mésons chargés au spin du nucléon⁵⁾. Dans les deux cas, le calcul fournit un accord plus qualitatif que quantitatif et nécessite l'introduction d'une fonction de structure du nucléon $\delta_a(x)$ de «rayon» fini a pour éviter la divergence des intégrales utilisées. D'autre part, les termes perturbateurs de la théorie de Yukawa, ordonnés suivant les puis-

¹⁾ I. KELLOG, I. RABI et F. RAMSEY, Phys. Rev. **56**, 1940, p. 728.

²⁾ L. W. ALVAREZ et F. BLOCH, Phys. Rev. **57**, 1940, p. 111.

³⁾ Voir p. ex. Hd. der Physik, article de PAULI, p. 233.

⁴⁾ G. C. WICK, Atti Lincei **21**, 1935, p. 70. — PRIMAKOFF, Phys. Rev. **51**, 1937, p. 990.

⁵⁾ FRÖHLICH, HEITLER et KEMMER, Proc. of Roy. Soc. 1938, p. 154.

sances croissantes du paramètre de couplage g convergent mal. Ce sont les raisons pour lesquelles G. WENTZEL¹⁾ développa la théorie de Yukawa sous une forme différente: le nucléon primitif est déjà décrit par $\delta_a(x)$ dans l'hamiltonien et l'on ordonne les termes perturbateurs suivant les puissances décroissantes de g . Cette méthode, dite du couplage serré, fut appliquée sous des formes diverses à l'étude des phénomènes nucléaires et ses conséquences étudiées dans de nombreux travaux²⁾.

Le trait caractéristique des théories à couplage serré est le suivant: la séparation du système total en champ de mésons et nucléon primitif est purement formelle. Chacun de ces deux éléments perd son individualité. Les opérations mathématiques ont pour objet de recréer un nucléon « physique » et des « mésons libres » dont l'interaction soit faible. Le nucléon primitif n'est pas observable. Le nucléon physique, qui apparaît dans les expériences, est un état stationnaire du système total, un agrégat, composé du nucléon primitif et des mésons qui lui sont liés. La méthode du couplage serré fournit à la fois une description des actions nucléaires et une théorie de la structure du nucléon.

Dans ce travail nous analyserons, à l'exemple de la théorie pseudoscalaire symétrique, le problème des actions électromagnétiques et leurs conséquences sur la structure du nucléon. En particulier, nous reprendrons le calcul des moments magnétiques du proton et du neutron, déjà abordé par W. PAULI et S. M. DANCOFF³⁾, le travail de ces auteurs demandant à être complété. Le § 2 contient l'exposé mathématique de la théorie. En de nombreux points, il s'identifie avec celui de G. WENTZEL⁴⁾ auquel nous renverrons souvent. Dans le § 3, nous étudions les perturbations électromagnétiques tandis que le § 4 est réservé à l'analyse des perturbations dues aux termes non-diagonaux par rapport aux états du nucléon physique. Le § 5 contient la discussion des résultats et les conclusions.

Nous avons posé $\hbar = c = 1$. μ désigne la masse du méson, μ_P celle du proton, e la charge élémentaire.

¹⁾ G. WENTZEL, H.P.A. **13**, 1940, p. 269, **14**, 1941, p. 663 et **16**, 1943, p. 222 et 551.

²⁾ J. R. OPPENHEIMER et J. SCHWINGER, Phys. Rev. **60**, 1940, p. 150. — W. PAULI et S. M. DANCOFF, Phys. Rev. **62**, 1942, p. 85. — R. SERBER et S. M. DANCOFF, Phys. Rev. **63**, 1943, p. 143. — W. PAULI et S. KUSAKA, Phys. Rev. **63**, 1943, p. 401. — F. COESTER, H.P.A. **17**, 1944, p. 35. — M. FIERZ, H.P.A. **17**, 1944, p. 182. — M. FIERZ et G. WENTZEL, H.P.A. **17**, 1944, p. 215.

³⁾ Cf. loc. cit. p. 2, travail que nous désignons par II.

⁴⁾ G. WENTZEL, H.P.A. **16**, 1943, p. 551, travail désigné par I.

§ 2. Exposé de la théorie.

Trois paires de fonctions conjuguées $\psi_\varrho(x)$, $\pi_\varrho(x)$, $\varrho = 1, 2, 3$ décrivent le champ pseudoscalaire symétrique dont l'hamiltonien s'écrit

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_\varrho \int dx \{ \pi_\varrho^2 + \psi_\varrho (\mu^2 - \Delta) \psi_\varrho \}. \quad (2,1)$$

Fixons le nucléon primitif à l'origine du système de référence. Une fonction de structure, de symétrie sphérique et normée, en définit le « rayon » a :

$$\int dx \delta_a(x) = 1 \quad (2,2)$$

$$\frac{1}{a} = \int dx dx' \frac{\delta_a(x) \delta_a(x')}{|x - x'|}. \quad (2,3)$$

Le nucléon primitif possède quatre états internes: deux états de spin et deux états de charge. Les matrices de PAULI σ_i , $i = 1, 2, 3$, opèrent sur les premiers, les matrices de spin isotopique τ_ϱ , $\varrho = 1, 2, 3$ sur les seconds. H_2 décrit l'interaction du champ avec le nucléon:

$$H_2 = -g \sum_{i, \varrho} \sigma_i \tau_\varrho \int dx \delta_a(x) \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_\varrho^1. \quad (2,4)$$

Nous postulons pour l'hamiltonien total

$$H^0 = H_1 + H_2. \quad (2,5)$$

Les rotations spatiales laissent H^0 invariant: elles déterminent les intégrales premières habituelles: les composantes M_{ik} et le carré J^2 du moment cinétique

$$M_{ik} = - \sum_\varrho \int dx \pi_\varrho \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \psi_\varrho + \frac{\sigma_{ik}}{2} \quad (2,6)$$

$$J^2 = \sum_{\langle ik \rangle} M_{ik}^2. \quad (2,7)$$

L'invariance de H^0 par rapport aux rotations de l'espace de spin isotopique définit les intégrales premières:

$$N_{\varrho\sigma} = \int dx (\pi_\sigma \psi_\varrho - \pi_\varrho \psi_\sigma) + \frac{\tau_\varrho \sigma}{2} \quad (2,8)$$

$$T^2 = \sum_{\langle \varrho\sigma \rangle} N_{\varrho\sigma}^2. \quad (2,9)$$

1) Toute sommation sur les indices $i, j, k, l, n, \varrho, \sigma$ s'étend de 1 à 3, tandis qu'une sommation sur les indices s, t et r s'étend de 1 à ∞ , ou de 4 à ∞ (dans ce dernier cas la sommation est désignée par $\sum'_{s>3}$).

2) La sommation $\langle ik \rangle$ désigne une sommation simple sur l'indice i cycliquement associé à ik .

La charge totale du système est représentée par l'opérateur

$$L = e \left(N_{12} + \frac{1}{2} \right) = e \left(N_3 + \frac{1}{2} \right). \quad (2,10)$$

La séparation de H^0 en H_1 et H_2 est purement formelle lorsque le couplage est serré. Les opérations mathématiques suivantes ont pour but de décomposer H^0 en deux parties, dont l'une puisse être interprétée comme hamiltonien du nucléon physique, tandis que l'autre décrit les mésons libres.

Développons ψ_e et π_e suivant le système orthonormé complet $U_s(x)$ à l'aide des nouvelles variables canoniques q_{re} et p_{re}

$$\begin{aligned} \psi_e(x) &= \sum_r q_{re} U_r(x) & \pi_e(x) &= \sum_r p_{re} U_r(x) \\ i[p_{re}, q_{s\sigma}] &= \delta_{rs} \delta_{e\sigma}. \end{aligned} \quad (2,11)$$

H^0 s'écrit

$$H^0 = \frac{1}{2} \sum_{r,e} p_{re}^2 + \frac{1}{2} \sum_{r,s,e} B_{rs} q_{re} q_{se} \quad (2,12)$$

$$B_{rs} = \int dx U_r(x) (\mu^2 - \Delta) U_s(x). \quad (2,13)$$

Si l'on choisit

$$U_i(x) = \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial x_i} \delta_a(x) \quad i = 1, 2, 3 \quad (2,14)$$

où η norme $\delta_a(x)$, ($\eta \sim a^{-5/2}$), H_2 (2,4) se réduit à

$$H_2 = \gamma \sum_{i,e} \sigma_i \tau_e q_{ie} \quad (g = g\eta). \quad (2,15)$$

H_2 est un opérateur quadratique à quatre lignes, relativement aux états du nucléon primitif. Pour le mettre sous forme diagonale, nous remplaçons les neuf variables q_{ie} par $r_1, r_2, r_3, \vartheta, \varphi, \psi, \vartheta', \varphi', \psi'$ (cf. I. § 4) telles que

$$q_{ie} = \sum_n r_n s'_{in}(\vartheta', \varphi', \psi') s_{en}(\vartheta, \varphi, \psi) \quad (2,16)$$

$s'_{in}(\vartheta', \varphi', \psi')$ et $s_{en}(\vartheta, \varphi, \psi)$ désignent deux transformations orthogonales, construites avec les angles d'Euler $\vartheta', \varphi', \psi'$; ϑ, φ, ψ , tandis que les r_n^2 , $n = 1, 2, 3$, sont les valeurs propres du tenseur $T_{e\sigma} = \sum_i q_{ie} q_{i\sigma}$, ($r_n > 0$). Définissons la matrice unitaire S

$$S = Y Y' Z = X Z \quad (2,17)$$

telle que

$$Y^* \sum_e \tau_e s_{en} Y = \tau_n \quad Y'^* \sum_i \sigma_i s'_{in} Y' = \sigma_n. \quad (2,18)$$

Avec

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 + i \tau_2) \quad (2,19)$$

il vient

$$S^* H_2 S = -\gamma (r_1 \tau_3 + r_2 \sigma_3 + r_3 \sigma_3 \tau_3). \quad (2,20)$$

La transformation correspondante du fonctionnel $F(q)$

$$F = S F' \quad (2,21)$$

ramène l'équation initiale de Schrödinger à

$$(-E + S^* K S + A) F' = 0 \quad (2,22)$$

où

$$K = H^0 - \gamma \sum_n r_n \quad (2,23)$$

$$A = \gamma \{ (1 - \tau_3) r_1 + (1 - \sigma_3) r_2 + (1 - \sigma_3 \tau_3) r_3 \}. \quad (2,24)$$

Si l'on choisit pour σ_3 et τ_3 la représentation $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, A est une matrice diagonale dont les valeurs propres sont:

$$0, \quad 2\gamma(r_1 + r_2), \quad 2\gamma(r_2 + r_3), \quad 2\gamma(r_3 + r_1). \quad (2,22a)$$

A chacune d'elles correspond un système de termes. L'énergie minimale appartient à $A = 0$. Nous négligeons les trois systèmes $A \neq 0$ dont les niveaux sont beaucoup plus élevés. Le fonctionnel F' est donc nul pour $A \neq 0$. (cf. I. § 2). Pour $A = 0$, K , fonction des variables du champ, possède un minimum. Soient \hat{q}_{re} , \hat{r}_n ses coordonnées, que l'on trouve égales à

$$\hat{r} = \gamma C = \Gamma \quad \hat{q}_{re} = \gamma \sum_{i,n} C_{ri} s'_{in} s_{en} \quad (2,25)$$

$$C_{rs} = C_{sr} = \int dx U_r(x) \frac{1}{\mu^2 - A} U_s(x)^{\dagger} \quad C_{ij} = \delta_{ij} C. \quad (2,26)$$

Ecrivons

$$r_n = \hat{r}_n + r'_n \quad q_{re} = \hat{q}_{re} + q'_{re}. \quad (2,27)$$

L'hypothèse de couplage serré revient à étudier les positions voisines du minimum telles que

$$|r'_n| \ll \hat{r} = \Gamma \quad (2,28)$$

ou encore (cf. I. § 5)

$$g \gg a \quad \text{si} \quad a\mu \ll 1. \quad (2,28a)$$

¹⁾ C_{rs} est la matrice inverse de B_{rs} : $\sum_s C_{rs} B_{st} = \delta_{rt}$.

Introduisons les variables $q'_{r\varrho}$ dans K

$$K = \frac{1}{2} \sum_{r\varrho} p_{r\varrho}^2 + \frac{1}{2} \sum_{r,s,\varrho} B_{rs} q'_{r\varrho} q'_{s\varrho} - E^0. \quad (2,29)$$

La constante $-E^0$ est interprétée comme énergie propre du nucléon et vaut

$$-E^0 = -\frac{3}{2} \gamma I - \frac{3}{2} \gamma^2 C = -\frac{3}{2} g^2 \int dx \delta_a^2(x) \sim -\frac{g^2}{a^3} \text{ si } a\mu \ll 1. \quad (2,30)$$

Les $\hat{q}_{r\varrho}$ ne dépendent que du produit $\sum_n s'_{in} s_{\varrho n}$, comme il ressort des formules (2,25). Il convient d'introduire les trois angles d'Euler Θ, Φ, Ψ de la rotation

$$S_{i\varrho}(\Theta, \Phi, \Psi) = \sum_n s'_{in} s_{\varrho n}. \quad (2,31)$$

Au lieu des neuf variables $q_{i\varrho}$ ou encore de $r_1, r_2, r_3, \vartheta, \varphi, \psi, \vartheta', \varphi', \psi'$, nous utiliserons Θ, Φ, Ψ et les six composantes du tenseur symétrique $\xi_{\sigma\varrho}$

$$\xi_{\varrho\sigma} = \xi_{\sigma\varrho} = \sum_i S_{i\sigma} q'_{i\varrho} = \sum_n r'_n s_{\varrho n} s_{\sigma n} \quad (2,32)$$

ce qui donne pour les $q_{i\varrho}$

$$\begin{aligned} q_{i\varrho} &= \gamma C S_{i\varrho} + \sum_{\sigma} \xi_{\varrho\sigma} S_{i\sigma} = \hat{q}_{i\varrho} + q'_{i\varrho} \quad i = 1, 2, 3 \\ q_{i\varrho} &= \gamma \sum_i C_{ri} S_{i\varrho} + q'_{r\varrho} = \hat{q}_{r\varrho} + q'_{r\varrho} \quad r > 3. \end{aligned} \quad (2,33)$$

Puisque $C_{ij} = \delta_{ij} C$, on peut écrire

$$\hat{q}_{r\varrho} = \gamma \sum_i C_{ri} S_{i\varrho} \quad \text{pour tout } r. \quad (2,34)$$

A (2,27) correspond la décomposition de $\psi_{\varrho}(x)$

$$\psi_{\varrho}(x) = \hat{\psi}_{\varrho}(x) + \psi'_{\varrho}(x) = \sum_r \hat{q}_{r\varrho} U_r(x) + \sum_r q'_{r\varrho} U_r(x). \quad (2,35)$$

D'après (2,34) on trouve

$$\begin{aligned} \hat{\psi}_{\varrho}(x) &= \sum_r \hat{q}_{r\varrho} U_r(x) = \gamma \sum_i S_{i\varrho} \sum_r C_{ri} U_r(x) \\ \hat{\psi}_{\varrho}(x) &= \gamma \sum_i S_{i\varrho} \frac{1}{\mu^2 - \Delta} U_i(x). \end{aligned} \quad (2,36)$$

$\hat{\psi}_{\varrho}(x)$ est la fonction d'onde des mésons liés au nucléon, $\psi'_{\varrho}(x)$ celle des mésons libres. $\hat{\psi}_{\varrho}$ ne contient que les trois variables de champ Θ, Φ, Ψ : elles décrivent complètement le nucléon primitif et les mésons qui lui sont liés. Cet aggrégat constitue le nucléon physique,

Θ, Φ, Ψ sont ses variables internes. Soient P_Θ, P_Φ, P_Ψ leurs moments conjugués, $\pi_{\varrho\sigma} = \pi_{\sigma\varrho}$ ceux des $\xi_{\varrho\sigma}$. Il est avantageux d'utiliser $P_\Theta P_\Phi P_\Psi$ dans les combinaisons linéaires P_1, P_2, P_3 qui possèdent les mêmes propriétés que les composantes d'un moment cinétique.

$$P_1 = \sin \Psi P_\Theta + \frac{\cos \Psi}{\sin \Theta} (P_\Phi + \cos \Phi P_\Psi) \quad (2,37)$$

$$P_2 = -\cos \Psi P_\Theta + \frac{\sin \Psi}{\sin \Theta} (P_\Phi + \cos \Theta P_\Psi)$$

$$P_3 = P_\Psi$$

$$[P_j, P_k] = i P_l$$

$$i[P_3, S_{i2}] = -i[P_2, S_{i3}] = S_{i1} \text{ (cycliquement).}$$

Nous choisissons les nouvelles variables canoniques $\Theta, \Phi, \Psi, \xi_{\varrho\sigma}, q'_{r\varrho} (r > 3)$ reliées aux $q_{r\varrho}$ par (2,33). Soit $p'_{r\varrho} (r > 3)$ tel que

$$i[p'_{r\varrho}, q'_{s\sigma}] = \delta_{rs} \delta_{\varrho\sigma} \quad (2,38)$$

Complétons la transformation canonique (2,33) par les formules de transformation des $p_{r\varrho}$ (cf. I. § 6)

$$p_{i\varrho} = p_{i\varrho} + \sum'_{s>3} \sum_{\sigma} \lambda_{i\varrho s \sigma} p'_{s\sigma} \text{ et } p_{r\varrho} = p'_{r\varrho}, (r > 3). \quad (2,39)$$

Il n'est pas possible d'écrire sous forme explicite les $p'_{i\varrho}$ et $\lambda_{i\varrho s \sigma}$, fonctions des variables $\Theta, \Phi, \Psi, \xi_{\varrho\sigma}$ et de leurs moments conjugués. Cependant, l'hypothèse de couplage serré (2,28) entraîne $|\xi_{\varrho\sigma}| \ll \Gamma$. Si l'on développe $p'_{i\varrho}$ et $\lambda_{i\varrho s \sigma}$ suivant les puissances croissantes de $\frac{|\xi_{\varrho\sigma}|}{\Gamma}$ et que l'on néglige tous les termes en $\frac{|\xi_{\varrho\sigma}|}{\Gamma}$ il vient (cf. I. § 6)

$$p'_{i\varrho} = \bar{p}_{i\varrho} + \bar{\bar{p}}_{i\varrho} \quad (2,40)$$

$$\bar{p}_{i1} = \frac{1}{2\Gamma} (S_{i3} P_2 - S_{i2} P_3 + i S_{i1}) \text{ (cycliquement)}$$

$$\bar{\bar{p}}_{i1} = S_{i1} \pi_{11} + \frac{1}{2} S_{i2} \pi_{12} + \frac{1}{2} S_{i3} \pi_{13} \text{ (cycliquement)}$$

$$\lambda_{i\varrho s \sigma} = -\frac{1}{2C} \sum_j C_{sj} (\delta_{ij} \delta_{\varrho\sigma} - S_{i\sigma} S_{j\varrho}). \quad (2,41)$$

Introduisons les nouvelles variables dans K (2,29)

$$\begin{aligned} K = & \frac{1}{2} \sum_{r,\varrho} p'^2_{r\varrho} + \frac{1}{2} \sum_{r,s,\varrho} B_{rs} q'_{r\varrho} q'_{s\varrho} - E^0 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,\varrho} (-p'^2_{i\varrho} + [p'_{i\varrho} + \sum'_{s>3} \sum_{\sigma} \lambda_{i\varrho s \sigma} p'_{s\sigma}]^2). \end{aligned} \quad (2,42)$$

K contient des termes mixtes en $P_i \cdot p'_{s\sigma}$ par l'intermédiaire de

$$\left[p'_{i\varrho} + \sum_{s>3}' \sum_{\sigma} \lambda_{i\varrho s\sigma} p'_{s\sigma} \right]^2.$$

Pour en obtenir la séparation, détachons des $p'_{s\sigma} (s > 3)$ la partie $\hat{p}_{s\sigma}$ qui dépend des $p'_{i\varrho}$

$$p'_{s\sigma} = \hat{p}_{s\sigma} + p''_{s\sigma} \quad s > 3. \quad (2,43)$$

Nous définissons

$$\hat{p}_{i\varrho} = p'_{i\varrho} + \sum_{s>3}' \sum_{\sigma} \lambda_{i\varrho s\sigma} \hat{p}_{s\sigma}. \quad (2,44)$$

Un calcul analogue à I. § 7 donne

$$\hat{p}_{s\sigma} = - \sum_{i,\varrho} \hat{p}_{i\varrho} \lambda_{i\varrho s\sigma} \quad s > 3 \quad (2,45)$$

$$\hat{p}_{i\varrho} = \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{C^2}{D} \right) p'_{i\varrho} + \left(1 - \frac{C^2}{D} \right) \sum_{j,\sigma} S_{j\varrho} S_{i\sigma} p'_{j\sigma} \right\} \quad (2,46)$$

$$D = \frac{1}{3} \sum_i \sum_r C_{ir}^2 = \frac{1}{3} \sum_i \int dx \left(\frac{1}{\mu^2 - \Delta} U_i(x) \right)^2 \quad (2,47)$$

Introduisons par analogie avec $\hat{\psi}_{\varrho}(x)$ (2,35)

$$\hat{\pi}_{\varrho}(x) = \sum_s \hat{p}_{s\varrho} U_s(x). \quad (2,48)$$

A partir de (2,45, 46) on trouve après quelques transformations

$$\begin{aligned} \hat{\pi}_{\varrho}(x) &= \frac{C}{2D} \sum_i \left(p'_{i\varrho} - \sum_{j,\sigma} p'_{j\sigma} S_{j\varrho} S_{i\sigma} \right) \frac{1}{\mu^2 - \Delta} U_i \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \left(p'_{i\varrho} + \sum_{j,\sigma} p'_{j\sigma} S_{j\varrho} S_{i\sigma} \right) U_i. \end{aligned} \quad (2,49)$$

$\hat{\psi}_{\varrho}(x)$ et $\hat{\pi}_{\varrho}(x)$ décrivent les mésons liés, tandis que $\psi'_{\varrho}(x)$ comme

$$\pi'_{\varrho}(x) = \pi_{\varrho}(x) - \hat{\pi}_{\varrho}(x) \quad (2,50)$$

représente les mésons libres. Exprimons K (2,42) au moyen des nouvelles variables $p''_{s\sigma}$ (2,43)

$$\begin{aligned} K &= K_0 + \frac{1}{2} \sum_{\varrho} \pi_{\varrho}^2 + \frac{1}{4} \sum_{\varrho < \sigma} \pi_{\varrho\sigma}^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{r>3}' \sum_{\varrho} p''_{r\varrho}{}^2 + \frac{1}{2} \sum_{r,s,\varrho} B_{rs} q'_{r\varrho} q'_{s\varrho} + \frac{1}{2} \sum_{i,\varrho} \left(\sum_{s>3}' \sum_{\sigma} \lambda_{i\varrho s\sigma} p''_{s\sigma} \right)^2. \end{aligned} \quad (2,51)$$

Lorsque $a\mu \ll 1$, K_0 vaut, cf. I. (7,19, 21)

$$K_0 = \frac{3\pi a}{g^2} \sum_n P_n^2 - E^0 = \varepsilon \sum_n P_n^2 - E^0. \quad (2,52)$$

Il reste à effectuer la transformation S (2,15, 16). Le problème est identique à celui traité dans I § 8. Nous nous bornons à indiquer les résultats. Dans l'approximation $|\xi_{\varrho\sigma}| \rightarrow 0$, S se réduit à

$$S = XZ \quad (2,53)$$

$$X = YY' = \left(\cos \frac{\Phi}{2} - i\sigma_3 \sin \frac{\Phi}{2} \right) \left(\cos \frac{\Theta}{2} - i\sigma_2 \sin \frac{\Theta}{2} \right) \left(\cos \frac{\Psi}{2} + i\sigma_3 \sin \frac{\Psi}{2} \right). \quad (2,54)$$

X est tel que

$$X^* \sigma_i X = \sum_{\varrho} S_{i\varrho} \sigma_{\varrho} \quad (2,55)$$

$$X^* P_n X = P_n + \frac{\sigma_n}{2}. \quad (2,56)$$

Quant à Z (2,19), cette matrice a les propriétés suivantes: elle ramène à la forme diagonale toute matrice du type $\sigma_n \tau_n$, tandis qu'elle rend entièrement non-diagonales (tous les éléments diagonaux nuls) les matrices du type $\sigma_i \tau_{\varrho} (i \neq \varrho)$ et σ_i, τ_{ϱ} :

$$Z^* \sigma_n \tau_n Z = -1 \text{ pour la valeur propre } A = 0, \text{ cf. (2,24)} \quad (2,57)$$

$$Z^* \sigma_i \tau_{\varrho} Z (i \neq \varrho), Z^* \sigma_i Z, Z^* \tau_{\varrho} Z \text{ non-diagonales.}$$

Calculons

$$X^* K_0 X = \varepsilon \sum_n \left(P_n + \frac{\sigma_n}{2} \right)^2 - E^0$$

$$K_0 - Z^* X^* K_0 X Z = \varepsilon \left(\sum_n P_n^2 + Z^* \sum_n P_n^2 Z \right) - E^{0'}. \quad (2,58)$$

Nous décomposons \bar{K}_0 en opérateur diagonal H_0^I et non-diagonal H_0^- d'après (2,57). Nous supprimons la constante $E^{0'} = E^0 - \frac{3\varepsilon}{4}$ qui appartient à l'énergie propre du nucléon

$$H_0^I = \varepsilon \sum_n P_n^2 \quad (2,59)$$

$$H_0^- = \varepsilon Z^* \sum_n \sigma_n P_n Z \quad (2,60)$$

H_0^I est l'hamiltonien du nucléon physique. Il possède les fonctions propres $(q | j, m, n)$ correspondant aux valeurs propres (cf. I. § 9)

$$E_0^I = \varepsilon j(j+1) \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots \quad (2,61)$$

Comme dans H^0 , séparons les variables Θ, Φ, Ψ et leurs moments dans les opérateurs suivants (2,6, 7, 8, 9, 10)

$$M_{12} = M_3 \quad J^2 = \sum_i M_i^2$$

$$N_{12} = N_3 \quad L = e \left(N_3 + \frac{1}{2} \right) \quad T^2 = \sum_q N_q^2.$$

Dans chacun d'eux, nous négligeons la partie qui correspond aux mésons libres $(\psi'_e(x), \pi'_e(x))$, puis nous transformons chacun d'eux par S (2,53), cf. I. § 9. Comme pour l'énergie, nous ne conservons que les éléments diagonaux dont les valeurs propres sont

$$J^2 = T^2 = \sum_n P_n^2 = j(j+1) \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots \quad (2,62)$$

$$M_3 = - \sum_i P_i S_{3i} = P_\Phi = m \quad -j \leq m \leq j \quad m \text{ demi-entier} \quad (2,63)$$

$$N_3 = P_\Psi = n \quad -j \leq n \leq j \quad n \text{ demi-entier} \quad (2,64)$$

$$L = e \left(P_\Psi + \frac{1}{2} \right) = e \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

La fonction $(q | j, m, n)$ décrit un nucléon physique de spin j , (de composante $M_3 = m$), et de charge $e(n + \frac{1}{2})$. En particulier $j = n = \frac{1}{2}$, $m = \pm \frac{1}{2}$ représente le proton, $j = \frac{1}{2}$, $n = -\frac{1}{2}$, $m = \pm \frac{1}{2}$ le neutron. Les états $j > \frac{1}{2}$ correspondent à des états excités du nucléon physique, l'énergie supplémentaire provenant de « l'inertie » du spin.

§ 3. Perturbations électromagnétiques.

Dans leur travail, W. PAULI et S. M. DANCORFF (II) ont observé qu'il n'est pas possible d'écrire sans autre l'hamiltonien du système précédent lorsqu'il se trouve dans un champ électromagnétique de potentiels Φ_0 et \mathfrak{A} . L'introduction d'une longueur finie a dans la théorie détruit l'invariance relativiste et ne permet pas de définir un quadrivecteur s_ν , $\nu = 1, 2, 3, 4$ qui satisfasse l'équation de continuité à l'intérieur de la source. Malgré ces difficultés, nous prendrons pour termes d'interaction électromagnétique, ceux que la théorie à couplage faible détermine par invariance de jauge, et

dans lesquels nous remplacerons $\delta(x)$ par $\delta_a(x)$. Nous aurons l'hamiltonien (avec $h_i = \text{rot}_i \mathfrak{A}$)

$$H = H^0 + H' + H'' \quad (3,1)$$

où H^0 est donné par (2,5) tandis que

$$\begin{aligned} H' = & e \int dx \Phi_0 (\pi_2 \psi_1 - \pi_1 \psi_2) - M_0 \frac{(1+\tau_3)}{2} \sum_i \sigma_i h_i \\ & + \sum_i e \int dx \mathfrak{A}_i \left(\psi_1 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_2 - \psi_2 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_1 \right) \\ & + eg \sum_i \sigma_i \int dx \mathfrak{A}_i \delta_a(x) (\tau_2 \psi_1 - \tau_1 \psi_2). \end{aligned} \quad (3,2)$$

On néglige H'' quadratique en \mathfrak{A} . A partir de (3,2), on définit

$$\begin{aligned} s_i = & e \left(\psi_1 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_2 - \psi_2 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_1 \right) + eg \sigma_i (\tau_2 \psi_1 - \tau_1 \psi_2) \delta_a(x) \\ s_4 = & e (\pi_2 \psi_1 - \pi_1 \psi_2) + e \frac{(1+\tau_3)}{2} \delta_a(x). \end{aligned} \quad (3,3)$$

Ces grandeurs ne satisfont pas l'équation de continuité¹⁾. En effet

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_4}{\partial t} + \text{div } \vec{s} = & g \delta_a(x) \sum_i \sigma_i \left\{ \tau_2 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_1 - \tau_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial x_i} \right. \\ & \left. - \int dx \delta_a(x) \left(\tau_2 \frac{\partial \psi_1}{\partial x_i} - \tau_1 \frac{\partial \psi_2}{\partial x_i} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3,4)$$

Le membre de droite n'est différent de zéro qu'à l'intérieur du nucléon primitif. Soit V un volume de dimension linéaire a qui contient la source, on a

$$\int_V dx \left(\frac{\partial s_4}{\partial t} + \text{div } \vec{s} \right) = 0. \quad (3,5)$$

Pour échapper aux difficultés que soulève (3,4) et à cause de (3,5), W. PAULI et S. M. DANCOFF ont posé la condition que les intégrales où interviennent les s_i , doivent provenir de volumes grands par rapport aux dimensions de la source. En fait cette condition n'est pas réalisée: cf. (3,14, 20) et (3,24, 24a, 25). Il est cependant possible d'écarter cette difficulté. Rappelons que les mésons liés sont décrits par $\hat{\psi}_0(x)$ et $\hat{\pi}_0(x)$ (2,36, 49). On trouve l'énergie d'interaction du nucléon physique avec le champ Φ_0 , \mathfrak{A} en remplaçant $\psi_0(x)$ et $\pi_0(x)$ par $\hat{\psi}_0(x)$ et $\hat{\pi}_0(x)$ dans (3,2). Cela revient à effectuer

¹⁾ cf. II. § 9, relations (121) et suivantes.

la même substitution dans (3,3), à remplacer s_ν par \hat{s}_ν ¹⁾. Les \hat{s}_ν satisfont l'équation différentielle de continuité: en effet

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{s}_a}{\partial t} + \operatorname{div} \hat{\vec{s}} &= g \delta_a(x) \left\{ \sum_i \sigma_i \left(\tau_2 \frac{\partial \hat{\psi}_1}{\partial x_i} - \tau_1 \frac{\partial \hat{\psi}_2}{\partial x_i} \right) \right. \\ &\quad \left. - \sum_i \sigma_i \int dx \delta_a(x) \left(\tau_2 \frac{\partial \hat{\psi}_1}{\partial x_i} - \tau_1 \frac{\partial \hat{\psi}_2}{\partial x_i} \right) \right\} \\ &= g^2 \delta_a(x) \sum_{i,k} \sigma_i (S_{k1} \tau_2 - S_{k2} \tau_1) I_{ik} \end{aligned} \quad (3,6)$$

avec

$$I_{ik} = I_{ki} = \frac{1}{\mu^2 - A} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \delta_a(x) - \int dx \delta_a(x) \frac{1}{\mu^2 - A} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \delta_a(x).$$

Transformons (3,6) par S (2,18, 19, 31) et limitons-nous aux éléments diagonaux de l'état fondamental $A = 0$ (2,24). Il vient

$$S^* \left(\frac{\partial \hat{s}_a}{\partial t} + \operatorname{div} \hat{\vec{s}} \right) S - g^2 \delta_a(x) \sum_{i,k} (S_{i1} S_{k2} - S_{i2} S_{k1}) I_{ik} = 0. \quad (3,7)$$

\hat{s}_ν fournit donc une description satisfaisante de la répartition et du mouvement des charges à l'intérieur du nucléon physique. Du point de vue électrodynamique son emploi est légitime. Nous déterminons d'abord l'énergie électrostatique due à l'interaction du proton primitif avec les mésons liés (partie *A*); puis le moment magnétique du nucléon physique (partie *B*). Nous développons ces perturbations suivant les puissances croissantes de e^2 en nous bornant aux termes en e^2 .

Décomposons H' (3,2) en deux parties: l'énergie électrostatique H'_e et l'énergie due au champ magnétique H'_h

$$H' = H'_e + H'_h \quad (3,8)$$

$$H'_e = e \int dx \Phi_0 (\tau_2 \psi_1 - \tau_1 \psi_2) \quad (3,9)$$

$$\begin{aligned} H'_h &= e \sum_i \int dx \mathfrak{A}_i \left(\psi_1 \frac{\partial \psi_2}{\partial x_i} - \psi_2 \frac{\partial \psi_1}{\partial x_i} \right) \\ &+ eg \sum_i \sigma_i \int dx \mathfrak{A}_i \delta_a(x) (\tau_2 \psi_1 - \tau_1 \psi_2) - M_0 \frac{(1+\tau_3)}{2} \sum_i \sigma_i h_i. \end{aligned} \quad (3,10)$$

A. Calculons l'énergie électrostatique due à l'interaction du proton primitif avec les mésons liés. Soit $\mathfrak{A}_i = h_i = 0$, $H_h = 0$. Le champ électrique du nucléon primitif est décrit par

$$\Phi_0 = e \frac{(1+\tau_3)}{2} \int dx' \delta_a(x') \frac{1}{|x-x'|} = e \frac{(1+\tau_3)}{2} F(r). \quad (3,11)$$

¹⁾ A l'exemple de W. PAULI et S. M. DANCOFF.

Puisque $\hat{\psi}_e(x)$ (2,36) et $\hat{\pi}_e(x)$ (2,49) représentent les mésons liés, nous calculons la valeur moyenne de H'_e en reportant ces grandeurs dans (3,9)

$$\begin{aligned} H'_e &= e^2 \frac{(1+\tau_3)}{2} \int dx F(r) (\hat{\pi}_2 \hat{\psi}_1 - \hat{\pi}_1 \hat{\psi}_2) \\ H'_e &= e^2 \frac{(1+\tau_3)}{2} \frac{\gamma}{2D} \sum_{i,k} \left\{ \left(p'_{12} - \sum_{j,\sigma} p'_{j\sigma} S_{j2} S_{i\sigma} \right) S_{k1} \right. \\ &\quad \left. - \left(p'_{i1} - \sum_{j,\sigma} p'_{j\sigma} S_{j1} S_{i\sigma} \right) S_{k2} \right\} \cdot \int dx F(r) \left(\frac{1}{\mu^2 - A} U_i \right) \left(\frac{1}{\mu^2 - A} U_k \right) \\ &\quad + e^2 \frac{(1+\tau_3)}{2} \frac{\gamma}{2} \sum_{i,k} \left\{ \left(p'_{12} + \sum_{j,\sigma} p'_{j\sigma} S_{j2} S_{i\sigma} \right) S_{k1} \right. \\ &\quad \left. - \left(p'_{i1} + \sum_{j,\sigma} p'_{j\sigma} S_{j1} S_{i\sigma} \right) S_{k2} \right\} \cdot \int dx F(r) U_k \frac{1}{\mu^2 - A} U_i. \quad (3,12) \end{aligned}$$

Les intégrales qui figurent dans H'_e ne diffèrent de zéro que si $i = k$; elles ne dépendent pas de l'indice k

$$\begin{aligned} H'_e &= \frac{e^2 \gamma C}{2D} \frac{(1+\tau_3)}{2} \sum_{i,j} (p'_{i2} S_{i1} - p'_{i1} S_{i2}) \frac{1}{3} \int dx F(r) \left(\frac{1}{\mu^2 - A} U_j \right)^2 \\ &\quad + \frac{e^2 \gamma}{2} \frac{(1+\tau_3)}{2} \sum_{i,j} (p'_{i2} S_{i1} + p'_{i1} S_{i2}) \frac{1}{3} \int dx F(r) U_j \frac{1}{\mu^2 - A} U_j. \end{aligned}$$

D'après (2,40)

$$\begin{aligned} \sum_i (p'_{i2} S_{i1} - p'_{i1} S_{i2}) &= \frac{2}{\gamma C} P_3 \\ \sum_i (p'_{i2} S_{i1} + p'_{i1} S_{i2}) &= 0. \end{aligned}$$

Ce qui donne

$$H'_e = e^2 \frac{(1+\tau_3)}{2} \overline{F(r)} P_3 \quad (3,13)$$

avec

$$\overline{F(r)} = \frac{\sum_j \int dx F(r) \left(\frac{1}{\mu^2 - A} U_j \right)^2}{\sum_j \int dx \left(\frac{1}{\mu^2 - A} U_j \right)^2} \sim \frac{1}{a} \text{ si } a\mu \ll 1. \quad (3,14)$$

Il reste à calculer

$$\overline{H'_e} = S^* H'_e S = Z^* X^* H'_e X Z.$$

On trouve à partir de (2,56)

$$\overline{H'_e} = \frac{e^2}{2} \overline{F(r)} \left(P_3 + \frac{\sigma_3 \tau_3}{2} \right) + \frac{e^2}{2} \overline{F(r)} Z^* \left(\tau_3 P_3 + \frac{\sigma_3}{2} \right) Z. \quad (3,15)$$

Décomposons \bar{H}_e' en opérateur diagonal H_e^I et non-diagonal H_e^-

$$\bar{H}_e' = H_e^I + H_e^- \quad (3,16)$$

$$H_e^I = \frac{e^2}{2} \bar{F}(r) \left(P_3 + \frac{\sigma_3 \tau_3}{2} \right)$$

et l'on trouve pour l'état fondamental $A = 0$ (2,24, 57)

$$H_e^I = \frac{e^2}{2} \bar{F}(r) \left(P_3 - \frac{1}{2} \right) \quad (3,17)$$

$$H_e^- = \frac{e^2}{2} \bar{F}(r) Z^* \left(\tau_3 P_3 + \frac{\sigma_3}{2} \right) Z. \quad (3,18)$$

H_e^I possède les valeurs propres suivantes, d'après (2,64):

$$E_e^I = \frac{e^2}{2} \bar{F}(r) \left(n - \frac{1}{2} \right) \quad (3,17a)$$

E^I représente l'énergie électrostatique interne du nucléon physique. Elle est nulle pour le proton ($n = \frac{1}{2}$), négative pour le neutron ($n = -\frac{1}{2}$). La masse du proton serait donc supérieure à celle du neutron, ce que contredit l'expérience. Dans les § 4 et 5, nous examinerons s'il est possible de compenser H_e^I par d'autres termes perturbateurs. Evaluons encore $\bar{F}(r)$ (3,14) en choisissant la fonction de structure particulière

$$\delta_a(x) = \left(\frac{1}{2a^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\pi}{2} \left(\frac{r}{a} \right)^2} \quad (3,19)$$

ce qui conduit à

$$\bar{F}(r) = \frac{\pi}{2a} \quad (3,20)$$

Voyons si l'on peut considérer E^I (3,17) comme une perturbation, comparée à l'énergie des isobares (2,61). Si tel est le cas, on doit avoir

$$E_e^I \ll E_0^I \quad (3,21)$$

condition équivalente à

$$\frac{\pi e^2}{4a} \ll \frac{3\pi a}{g^2} \quad (3,21a)$$

elle est compatible avec la condition de couplage serré (2,28a) pourvu que $\frac{g}{a}$ ne soit pas trop grand.

B. L'énergie additionnelle due au champ magnétique: H_h^I , définit le moment magnétique M^I

$$M^I = - \frac{\partial H_h^I}{\partial h} \quad (3,22)$$

Soit $h_i = \delta_{i3} h$, $\mathfrak{A} = \frac{h}{2} (-x_2, x_1, 0)$. Dans (3,10), remplaçons $\psi_e(x)$ par $\hat{\psi}_e(x)$ de (2,36)

$$\begin{aligned} H'_h &= e h \gamma^2 \sum_{i,j} S_{i1} S_{j2} I_{ij}^{(1)} \\ &+ \frac{e \gamma g h}{2} \{ \sigma_2 (\tau_2 S_{j1} - \tau_1 S_{j2}) I_{1j}^{(2)} - \sigma_1 (\tau_2 S_{j1} - \tau_1 S_{j2}) I_{2j}^{(2)} \} \\ &- \frac{M_0 h}{2} (1 + \tau_3) \sigma_3. \end{aligned} \quad (3,23)$$

Les intégrales

$$\begin{aligned} I_{ij}^{(1)} &= \int dx \frac{1}{\mu^2 - A} U_i \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \frac{1}{\mu^2 - A} U_j \\ I_{ij}^{(2)} &= \int dx \delta_a(x) x_i \frac{1}{\mu^2 - A} U_j \quad i = 1, 2 \end{aligned}$$

ne diffèrent de zéro, les premières $I_{ij}^{(1)}$ que si $(i, j) = (1, 2)$ et $(i, j) = (2, 1)$, les secondes si $i = j$. Elles valent

$$I_{12}^{(1)} = \pm \int dx \left(\frac{1}{\mu^2 - A} U_1 \right)^2 = \pm \frac{1}{3} \sum_j \int dx \left(\frac{1}{\mu^2 - A} U_j \right)^2 \quad (3,24)$$

$$I_{12}^{(1)} = \pm \frac{g^2}{12 \pi a \gamma^2} \quad \text{si } a \mu \ll 1 \quad (3,24a)$$

$$I_{21}^{(1)} = - \frac{g}{24 \pi a \gamma} \quad (3,25)$$

Ce qui donne

$$\begin{aligned} H'_h &= - \frac{e g^2 h}{48 \pi a} \{ \sigma_2 (\tau_2 S_{11} - \tau_1 S_{12}) - \sigma_1 (\tau_2 S_{21} - \tau_1 S_{22}) \} \\ &+ \frac{e g^2 h}{12 \pi a} S_{33} - M_0 h \left(\frac{1 + \tau_3}{2} \right) \sigma_3. \end{aligned} \quad (3,23a)$$

Transformons H'_h par S (2,17, 55, 57) et décomposons H'_h en opérateurs diagonal H_h^I et non-diagonal H_h^-

$$H'_h = S^* H'_h S = Z^* X^* H'_h X Z$$

$$\begin{aligned} \bar{H}'_h &= - \frac{e g^2 h}{48 \pi a} Z^* \sum_i \sigma_i \{ S_{2i} (\tau_2 S_{11} - \tau_1 S_{12}) - S_{1i} (\tau_2 S_{21} - \tau_1 S_{22}) \} Z \\ &+ \frac{e g^2 h}{12 \pi a} S_{33} - \frac{M_0 h}{2} Z^* (1 + \tau_3) \sum_i \sigma_i S_{3i} Z. \end{aligned} \quad (3,26)$$

$$\bar{H}'_h = H_h^I + H_h^- \quad (3,27)$$

$$H_h^I = \frac{e g^2}{12 \pi a} h S_{33} - \frac{e g^2}{48 \pi a} h 2 S_{33} + M_0 h \frac{S_{33}}{2}$$

$$H_h^I = \left(\frac{eg^2}{24\pi a} + \frac{M_0}{2} \right) S_{33} \quad (3,28)$$

$$H_h^- = \frac{eg^2h}{48\pi a} Z^* \sigma_3 (\tau_1 S_{31} + \tau_2 S_{32}) Z \\ - \frac{M_0h}{2} Z^* \left\{ \sum_i \sigma_i S_{3i} + \tau_3 (\sigma_1 S_{31} + \sigma_2 S_{32}) \right\} Z \quad (3,29)$$

et d'après (3,22)

$$M^I = - \frac{\partial H_h^I}{\partial h} = - \left(\frac{eg^2}{24\pi a} + \frac{M_0}{2} \right) S_{33} \quad (3,30)$$

dont les valeurs propres sont¹⁾

$$M^I = \left(\frac{eg^2}{24\pi a} + \frac{M_0}{2} \right) \frac{nm}{j(j+1)}. \quad (3,30a)$$

En particulier, le proton $j = n = m = \frac{1}{2}$ et le neutron $j = m = \frac{1}{2}$, $n = -\frac{1}{2}$ possèdent les moments magnétiques

$$M_{P,N}^I = \pm \left(\frac{eg^2}{72\pi a} + \frac{M_0}{6} \right) = \pm \left(\frac{e}{24\varepsilon} + \frac{M_0}{6} \right). \quad (3,30b)$$

Dans cette approximation, les moments magnétiques du proton et du neutron sont égaux en grandeur, et de signe contraire, ce que l'expérience contredit. Nous étudions dans les paragraphes suivants, s'il est possible d'éliminer cette contradiction.

§ 4. Calcul des termes perturbateurs non-diagonaux.

Les deux résultats négatifs du paragraphe précédent: le défaut de masse du proton (3,17a) et les moments magnétiques (3,30b) sont les résultats d'une première approximation: nous avons ignoré tous les termes non-diagonaux par rapport aux états du nucléon physique, et nous avons négligé ψ'_e devant $\hat{\psi}_e$. Nous établirons ici dans quelle mesure ces termes perturbateurs peuvent modifier les résultats précédents.

Étudions d'abord la perturbation due aux termes non-diagonaux. Dans les paragraphes précédents, nous avons supposé que le fonctionnel n'est différent de zéro que pour la valeur propre $\lambda = 0$. Nous avons négligé les trois systèmes de termes $\lambda \neq 0$ parce qu'ils sont beaucoup plus élevés que l'état fondamental. Ils jouent le rôle

¹⁾ cf. II. p. 106, ou encore M. FIERZ, loc. cit. (7) relations II. 13, p. 186.

On retrouve les valeurs propres déjà indiquées dans II en remplaçant notre paramètre de couplage g par $\frac{g' \sqrt{2\pi}}{\mu}$.

de niveaux virtuels. Nous montrons dans l'appendice (§ 6) que seuls ceux des niveaux l ($\Lambda \neq 0$) tels que l'on ait approximativement

$$E_l \simeq -E^0 + 4\gamma \Gamma \quad (4,1)$$

sont capables de combiner avec l'état fondamental.

Les termes non-diagonaux H^- de l'hamiltonien se composent de H_0^- (2,60), H_e^- (3,18) et H_h^- (3,29)

$$H^- = H_0^- + H_e^- + H_h^- . \quad (4,2)$$

Soit l un des niveaux virtuels $\Lambda \neq 0$, H_{l0}^- l'élément de matrice correspondant. L'énergie de l'état fondamental est diminuée de

$$\Delta E^I = - \sum_l \frac{(H_{l0}^-)^2}{E_l + E^0}$$

et d'après (4,1)

$$\Delta E^I = - \frac{1}{4\gamma \Gamma} \sum_l (H_{l0}^-)^2 = - \frac{1}{4\gamma \Gamma} \{ (H^-)^2 \}_{00} .$$

Si l'on calcule $4\gamma \Gamma$ avec la fonction de structure particulière (3,18), il vient, cf. (2,26, 30)

$$4\gamma \Gamma = \frac{g^2}{6a^3} = \frac{8}{3} E^0$$

$$\Delta E^I = - \frac{6a^3}{g^2} (H^-)_{00}^2 = - \frac{3}{32 E^0} (H^-)_{00}^2 . \quad (4,3)$$

Pour simplifier l'analyse des nombreux termes de H^- et déterminer les combinaisons qui nous intéressent, introduisons l'opérateur ϑ . Sa propriété essentielle est la suivante: il change le signe de la charge électrique du champ de mésons et échange les états de charge du nucléon primitif. ϑ est représenté par

$$\begin{aligned} \vartheta \psi_1 &= \psi_1 \vartheta & \vartheta \pi_1 &= \pi_1 \vartheta & \vartheta \tau_1 &= \tau_1 \vartheta \\ \vartheta \psi_2 &= -\psi_2 \vartheta & \vartheta \pi_2 &= -\pi_2 \vartheta & \vartheta \tau_2 &= -\tau_2 \vartheta \\ \vartheta \psi_3 &= -\psi_3 \vartheta & \vartheta \pi_3 &= -\pi_3 \vartheta & \vartheta \tau_3 &= -\tau_3 \vartheta . \end{aligned} \quad (4,4)$$

ϑ est une rotation d'angle π du plan $(\widehat{2,3})$ de l'espace de spin isotopique. Appliqué aux composantes s_i (3,3) du quadrivecteur courant, ϑ donne

$$\vartheta s_i = -s_i \vartheta \quad i = 1, 2, 3 \quad \vartheta s_4 = (-s_4 + e \delta_a(x)) \vartheta . \quad (4,5)$$

On vérifie que ϑ laisse invariante la densité d'énergie et celle des

composantes du moment cinétique. ϑ ne change donc pas l'état mécanique du système.

$$\begin{aligned}\vartheta H^0 &= H^0 \vartheta & \vartheta M_{ik} &= M_{ik} \vartheta \\ \vartheta J^2 &= J^2 \vartheta & \vartheta T^2 &= T^2 \vartheta\end{aligned}\quad (4,6)$$

Par contre, d'après (2,9, 10)

$$\begin{aligned}\vartheta N_{\sigma e} &= -N_{\sigma e} \vartheta \\ \vartheta L &= (-L + e) \vartheta\end{aligned}\quad (4,7)$$

ϑ et la transformation identique forment un groupe d'ordre 2. Il est possible, si l'on choisit H^0 , M_3 , $J^2 = K^2$ et N_3 (c'est-à-dire L) diagonaux, de représenter ϑ par la matrice irréductible

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\quad (4,8)$$

encadrée par les fonctions $(q | j, m, n)$ et $(q | j, m, -n)$. ϑ permute les états isobares, en particulier les états proton et neutron. Cela est évident à partir de (4,7) et (4,5).

Nous dirons d'un opérateur R qu'il est symétrique R_S si

$$\vartheta R_S = R_S \vartheta \quad (4,9)$$

qu'il est antisymétrique R_A si

$$\vartheta R_A = -R_A \vartheta. \quad (4,10)$$

De (4,8) on conclut que R_S possède les mêmes valeurs propres pour les états $(q | j, m, n)$ et $(q | j, m, -n)$, tandis que R_A possède pour les mêmes états stationnaires des valeurs propres égales et de signe contraire

$$(j, m, n | R_S | j, m, n) = (j, m, -n | R_S | j, m, -n) \quad (4,11)$$

$$(j, m, n | R_A | j, m, n) = -(j, m, -n | R_A | j, m, -n).$$

Reprenons H^0 (2,5), H'_e (3,9) et H'_h (3,10). Décomposons chacun de ces opérateurs en ses parties symétrique et antisymétrique. Nous n'écrivons que les opérateurs qui se rapportent aux mésons liés, c'est-à-dire au nucléon physique, cf. (2,52), (3,12) et (3,23).

D'après (4,6), H^0 est symétrique et l'on a (2,51, 52)

$$H^0 = H^0_S = \varepsilon \sum_n P_n^2 \quad (4,12)$$

dont la partie non-diagonale vaut, cf. (2,60)

$$H^{0-} = H_S^{0-} = \varepsilon Z^* \sum_n \sigma_n P_n Z. \quad (4,12a)$$

Appliqué à (3,9, 10, 11), (4,4) permet de définir

$$H'_e = H'_{eS} + H'_{eA} \quad (4,13)$$

$$H'_{eS} = \frac{e^2 \tau_3}{2} \int dx F(r) (\pi_2 \psi_1 - \pi_1 \psi_2) \quad (4,14)$$

$$H'_{eA} = \frac{e^2}{2} \int dx F(r) (\pi_2 \psi_1 - \pi_1 \psi_2) \quad (4,15)$$

$$H'_h = H'_{hS} + H'_{hA} \quad (4,16)$$

$$H'_{hS} = -\frac{M_0 \sigma_3 \hbar}{2} \quad (4,17)$$

$$H'_{hA} = \frac{e g \hbar}{2} \int dx \delta_a(x) (\sigma_2 x_1 - \sigma_1 x_2) (\tau_2 \psi_1 - \tau_1 \psi_2) \\ + e \hbar \int dx \psi_2 \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \psi_1 - \frac{M_0 \hbar \sigma_3 \tau_3}{2}. \quad (4,18)$$

Si l'on se borne aux états liés, on trouve pour ces opérateurs d'après (3,13, 20) et (3,23a)

$$H'_{eS} = \frac{\pi e^2}{4a} \tau_3 P_3 \quad (4,14a)$$

$$H'_{eA} = \frac{\pi e^2}{4a} P_3 \quad (4,15a)$$

$$H'_{hS} = -\frac{M_0 \sigma_3 \hbar}{2} \quad (4,17a)$$

$$H'_{hA} = \frac{e g^2}{12 \pi a} \hbar S_{33} - \frac{M_0 \hbar}{2} \sigma_3 \tau_3 \\ - \frac{e g^2 \hbar}{48 \pi a} \{ \sigma_2 (\tau_2 S_{11} - \tau_1 S_{12}) - \sigma_1 (\tau_2 S_{21} - \tau_1 S_{22}) \} \quad (4,18a)$$

qui possèdent les éléments non-diagonaux suivants (pour ce passage on remarquera que X (2,54) laisse les τ_e invariants)

$$H'^{-}_{eS} = \frac{\pi e^2}{4a} Z^* \tau_3 P_3 Z \quad (4,14b)$$

$$H'^{-}_{eA} = \frac{\pi e^2}{4a} Z^* \frac{\sigma_2}{2} Z \quad (4,15b)$$

$$H'^{-}_{hS} = -\frac{M_0 \hbar}{2} Z^* \sum_i \sigma_i S_{3i} Z \quad (4,17b)$$

$$H_{hA}^- = \frac{eg^2}{48\pi a} h Z^* \sigma_3 (\tau_1 S_{31} + \tau_2 S_{32}) Z - \frac{M_0 h}{2} Z^* \tau_3 (\sigma_1 S_{31} + \sigma_2 S_{32}) Z. \quad (4,18b)$$

Si l'on se reporte au paragraphe précédent (partie B), il apparaît que M^I provient tout entier de H'_{hA} : $M^I = M^I_A$. L'opérateur H'_{hS} (4,17a, b) qui forme la partie symétrique de H'_h ne possède pas d'élément diagonal. Cependant les valeurs expérimentales (1,1) exigent une partie symétrique ΔM^I_S . Examinons s'il est possible de l'obtenir à partir du terme linéaire en h de ΔE^I_{hS} (4,3), en posant, cf. (3,22)

$$\Delta M^I_S = - \frac{\partial}{\partial h} \Delta E^I_{hS}. \quad (4,19)$$

Dans ce but décomposons

$$H^- = H^-_S + H^-_A. \quad (4,20)$$

D'après (4,2), (4,12a, 14b, 17b) et (4,15b, 18b) il vient

$$H^-_S = Z^* \left\{ \varepsilon \sum_n \sigma_n P_n + \frac{e^2 \pi}{4a} \tau_3 P_3 - \frac{M_0 h}{2} \sum_i \sigma_i S_{3i} \right\} Z \quad (4,21)$$

$$H^-_A = Z^* \left\{ \frac{e^2 \pi}{4a} \frac{\sigma_3}{2} - \frac{M_0 h \tau_3}{2} (\sigma_1 S_{31} + \sigma_2 S_{32}) + \frac{eg^2}{48\pi a} h \sigma_3 (\tau_1 S_{31} + \tau_2 S_{32}) \right\} Z. \quad (4,22)$$

Calculons

$$(H^-)^2 = H_S^2 + 2 H_S^- H_A^- + H_A^2. \quad (4,23)$$

Dans (4,21), nous négligeons $Z^* \frac{e^2 \pi}{4a} \tau_3 P_3 Z$ devant $Z^* \varepsilon \sum_n \sigma_n P_n Z$ à cause de (3,21). Nous symétrisons naturellement les termes non-commutatifs de (4,23) et ne conservons que ceux en e^2 et linéaires en h . Le terme H_A^2 peut être négligé de sorte que l'on trouve pour les parties diagonales, symétrique et antisymétrique de H^2

$$\begin{aligned} (H^2)_{hS}^I &= -\varepsilon M_0 h \sum_i P_i S_{3i} = \varepsilon M_0 h P_\phi \\ (H^2)_{hA}^I &= 2 H_S H_A = -\frac{\varepsilon M_0 h}{2} Z^* \sigma_3 \tau_3 \{ i[P_1, S_{32}] - i[P_2, S_{31}] \} Z \\ &+ \varepsilon \frac{eg^2 h}{48\pi a} Z^* i \{ \sigma_1 \tau_1 [P_2, S_{31}] + \sigma_2 \tau_2 [P_1, S_{32}] \} Z \end{aligned} \quad (4,24)$$

ce qui donne, cf. (2,37) et (2,57)

$$\left(H^2\right)_{hA}^I = -\varepsilon \left(M_0 + \frac{eg^2}{24\pi a}\right) h S_{33} \quad (A=0). \quad (4,25)$$

De (4,3), (4,19) et (4,24), on déduit

$$\Delta M_S^I = -\frac{\partial}{\partial h} \Delta E_{hA}^I = \frac{3\varepsilon}{8E^0} M_0 P_\phi \quad (4,26)$$

qui possède les valeurs propres, cf. (2,63)

$$\Delta M_S^I = \frac{3\varepsilon}{8E^0} M_0 m. \quad (4,26a)$$

Introduisons de même à partir de (4,3) et (4,25)

$$\Delta M_A^I = -\frac{\partial}{\partial h} \Delta E_{hA}^I = -\frac{3\varepsilon}{8E^0} \left\{ M_0 + \frac{eg^2}{24\pi a} \right\} S_{33} \quad (4,27)$$

dont les valeurs propres sont, cf. (3,30a)

$$\Delta M_A^I = \frac{3\varepsilon}{8E^0} \left(M_0 + \frac{eg^2}{24\pi a} \right) \cdot \frac{nm}{j(j+1)} \quad (4,27a)$$

ce que nous négligeons devant (3,30a).

La décomposition de H^- en ses parties symétrique et antisymétrique permet encore de démontrer que les $\psi'_0(x)$ (2,35) ne peuvent pas contribuer à un moment symétrique. En effet, les termes qui contiennent h et $\psi'_0(x)$ sont tous antisymétriques et appartiennent à H'_{hA} (4,18). Puisque nous nous bornons aux termes en e^2 , nous négligeons les combinaisons de H'_{hA} avec H'_{hA} . D'autre part, H_0^- est symétrique. Toute perturbation basée sur la seule combinaison possible de H_{hA}^- avec H_0 sera antisymétrique, ce qui démontre notre affirmation.

Il est maintenant naturel d'étudier s'il est possible d'éliminer H_e^I (3,17), responsable du rapport inexact des masses. Soit $h=0$ dans (4,21, 22). Négligeons encore $Z^* \frac{e^2\pi}{4a} \tau_3 P_3 Z$ devant $Z^* \varepsilon \sum_n \sigma_n P_n Z$, cf. (3,21). Il reste

$$H_S = Z^* \varepsilon \sum_n \sigma_n P_n Z \quad (4,21a)$$

$$H_A = Z^* \frac{e^2\pi}{4a} \frac{\sigma_3}{2} Z. \quad (4,22a)$$

La partie principale de H_e^I qu'il faudrait éliminer est antisymétrique et linéaire en P_3 , cf. (4,15a) et (3,15, 17):

$$H_{eA}^I = \frac{e^2\pi}{4a} P_3. \quad (4,29)$$

Les produits $H_A^- H_S^-$, cf. (4,23), sont les seuls termes de $(H^-)^2$ qui pourraient nous servir, mais on vérifie facilement qu'ils sont négligeables devant H_{eA}^I . Il faut donc introduire un terme non-diagonal dans H . Ce terme devra donner un produit antisymétrique avec H_S^- qui contient seul P_3 . Il sera donc antisymétrique. De plus, pour que $H_A^- H_S^-$ soit diagonal, il devra contenir σ_3 ou τ_3 . Le plus simple est d'ajouter un terme $H_{\mu_P}^-$ qui représente une inégalité des masses du proton et du neutron primitif.

$$H_{\mu_P}^- = H_{\mu_P A}^- = \tau_3 \Delta \mu_P^1) \quad (4,30)$$

Combiné à (4,21a) et reporté dans (4,3), il conduit à

$$\Delta E_{P_3}^I = \frac{3\varepsilon}{4E^0} \Delta \mu_P P_3. \quad (4,31)$$

Compensons H_{eA}^I (4,29) à l'aide de (4,31)

$$(\Delta E_{P_3}^I + H_{eA}^I) \cong 0$$

ce qui donne

$$\Delta \mu_P \cong \frac{\pi}{3} e^2 \frac{E^0}{\varepsilon} \frac{1}{a} \quad (4,32)$$

valeur que nous apprécierons au paragraphe suivant.

§ 5. Conclusions.

Nous discuterons ici les résultats des paragraphes précédents. Définissons à partir de (1,1) et d'après (4,11)

$$M_A^{(\text{exp})} = \frac{|M_P| + |M_N|}{2} = 2,36 M_K \quad (5,1)$$

$$M_S^{(\text{exp})} = \frac{|M_P| - |M_N|}{2} = 0,43 M_K. \quad (5,2)$$

Nous avons trouvé, cf. (3,30b) et (4,26a), où l'on pose $m = \frac{1}{2}$

$$M_A^I = \frac{e}{24\varepsilon} + \frac{M_0}{6} \quad (5,3)$$

$$M_S^I = \Delta M_S^I = \frac{3}{16} \frac{\varepsilon}{E^0} M_0. \quad (5,4)$$

Il est possible d'égaliser (5,1) avec (5,3) pourvu que soit remplie la condition

$$\frac{e}{24\varepsilon} < 2,36 M_K = 2,36 \frac{e}{2\mu_P} \quad (M_0 > 0)$$

$$\varepsilon \gtrsim \frac{\mu_P}{28,7} \cong 32 \text{ MeV}. \quad (5,5)$$

¹⁾ Ce terme n'apporte aucun changement dans la discussion du moment magnétique.

En comparant (5,2) avec (5,4), on voit que le signe de M_S^I est exact. Mais à propos de (5,4), il convient de rappeler que l'une des hypothèses du couplage serré, celle qui permet de négliger les termes non-diagonaux (2,60) de l'hamiltonien, revient à poser

$$\frac{\varepsilon}{E^0} \ll 1. \quad (5,6)$$

de sorte qu'il n'est possible d'égaliser M_S^I avec $M_S^{(\text{exp})}$ qu'au prix de l'hypothèse artificielle

$$M_0 \gg M_K \quad (5,7)$$

Cette condition, comme la nécessité du terme $\Delta \mu_P \tau_3$ (4,30) qui sert à rétablir le rapport expérimental des masses du proton et du neutron, prouve que la théorie du couplage serré ne permet pas d'expliquer d'une manière naturelle la structure électromagnétique du nucléon.

L'étude de la théorie mésonique vectorielle a montré que celle-ci conduit à des conclusions analogues.

En terminant ce travail, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Dr. G. WENTZEL, qui m'en a proposé le sujet et m'a constamment guidé de ses conseils.

Zurich, Institut de Physique de l'E. P. F.

§ 6. Appendice.

Au début du § 4 nous avons utilisé le résultat suivant : à savoir que l'état fondamental ne peut combiner qu'avec les états l des trois spectres $A \neq 0$ tels que

$$E_l \supseteq -E^0 + 4\gamma I. \quad (6,1)$$

Nous démontrons ici cette proposition. Reprenons dans (2,22) la partie $V(q)$ de l'hamiltonien qui dépend des q_{se}

$$V(q) = \sum_{r,s,e} B_{rs} q_{re} q_{se} - \gamma \sum_n r_n + A.$$

Soit $V^-(q)$ la valeur de V pour $A = 0$, $V^+(q)$ l'une de celles correspondant à $A \neq 0$. $V^-(q)$ possède un minimum en \hat{q}_{re} (2,25) et s'écrit à l'aide des q_{re} , cf. (2,29)

$$V^-(q) = \sum_{r,s,e} B_{rs} q'_{re} q'_{se} - E^0$$

tandis que

$$V^+(q) = V^-(q) + 4\gamma I + 2\gamma(r'_i + r'_k)$$

i et k désignant deux valeurs différentes.

Le fonctionnel $F^0(q)$ de l'état fondamental n'est différent de zéro qu'aux environs du minimum de $V^-(q)$ et cela pour des intervalles $\Delta r'$ et $\Delta q'_{r_0}$ de largeur (cf. I. § 5 et 10)

$$\Delta r' \sim \Delta q'_{r_0} \sim \sqrt{a}. \quad (6,2)$$

Considéré comme fonction des q'_{s_0} , $s > 3$, seuls, $V^+(q)$ ne varie pas plus rapidement que $V^-(q)$. La borne supérieure de la variation est

$$\Delta V^+(q_{s_0})_{s>3} \sim \Delta V^-(q_{s_0})_{s>3} \leq \frac{1}{a} \quad (6,3)$$

ce que l'on vérifie en introduisant des coordonnées normales dans $K - K_0$ (2,51) de façon analogue à I. § 10. Suivant r' , la variation de V^+ a pour borne supérieure

$$\Delta V^+(r') \sim 4\gamma r' \sim 4\gamma \sqrt{a} \sim \frac{g}{a^2} \gg \Delta V^+(q'_{s_0})_{s>3}. \quad (6,4)$$

Soit $F_l^+(q)$ un fonctionnel de $\Delta \neq 0$ et d'énergie

$$W_l = 4\gamma \Gamma + \delta W_l - E^0 \quad (6,5)$$

Si $\delta W_l \gtrsim E^0 \sim \gamma \Gamma$, on a, cf. (6,4)

$$\delta W_l \gg \Delta V^+$$

La longueur d'onde de l'oscillation de $F_l^+(q)$ suivant r' ou q'_{r_0} vaut

$$\lambda_l \sim \frac{1}{\sqrt{W - V^+}} \sim \frac{1}{\sqrt{\delta W}}$$

et d'après (2,30) et (2,28a)

$$|\lambda_l| \sim \sqrt{a} \left(\frac{a}{g} \right) \ll \sqrt{a}$$

Dans le domaine (6,2) où $F^0(q)$ diffère de zéro, $F_l^+(q)$ oscille rapidement (ou décroît exponentiellement, et est sensiblement nul lorsque $\delta W < 0$ et λ_l imaginaire). Les deux états ne peuvent pas combiner. Ce n'est que pour des valeurs

$$\delta W_l \sim \Delta V^+ \sim \frac{g}{a^2} \ll E^0$$

que λ_l peut devenir égale ou supérieure à \sqrt{a} . La condition (6,1) est nécessaire pour que le niveau l combine avec l'état fondamental.

Erratum

zu: „BÖMMEL et NIKITINE, Contribution à l'étude des propriétés optiques...“

In unserer Arbeit H. P. A. XVIII. 1945 ist durch ein Versehen die Figur pag. 236 in falscher Lage reproduziert worden. Dieselbe ist um $+\frac{\pi}{2}$ zu drehen.

Über den Einfluss des molekularen elektrostatischen Feldes eines Lösungsmittels auf das optische Drehvermögen

von N. Gutzwiller.

(22. IX. 1945.)

Zusammenfassung. Von allen Kräften, die auf eine in einem Lösungsmittel gelöste, optisch aktive Substanz wirken, hat in vielen Fällen das von den permanenten Dipolen der Flüssigkeitsmoleküle verursachte elektrostatische Feld den grössten Einfluss auf die Drehung. Zwischen diesem Feld und der Drehung besteht nach BECKMANN und COHEN sowie nach MARKS und BECKMANN¹⁾ eine lineare Beziehung. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten, um das Dipolfeld abzuändern und damit diese Relation nachzuprüfen.

In dieser Arbeit werden beide Fälle untersucht. Dabei wird an Lösungen von Diäthyltartrat in acht verschiedenen Lösungsmitteln durch Messung der Drehung und der Dielektrizitätskonstanten gezeigt, dass die Drehung als Funktion von $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ in der graphischen Darstellung angenähert eine Gerade ergibt. Abweichungen der Punkte von der Geraden sind von vorneherein zu erwarten, da ausser dem Dipolfeld noch andere molekulare Kräfte wirksam sind.

Ohne derartige Nebenwirkungen kann das Dipolfeld abgeändert werden, indem als Lösungsmittel das Gemisch zweier Flüssigkeiten benützt wird, von welchen die eine einen permanenten Dipol besitzt, die andere dipollos ist. Hier ergeben sich beim Auftragen der Drehungsänderungen als Funktion der als Mass für das Dipolfeld dienenden Molekularpolarisation der polaren Lösungsmittelkomponente recht vollständige Gerade.

Als Spezialfall wurde der Einfluss der Unlöslichkeit der aktiven Substanz in der unpolaren Lösungsmittelkomponente untersucht. Auch hier wird die Gültigkeit der theoretischen Relation bestätigt. Nur bei hohen Dipolkonzentrationen fand man eine merkliche Abweichung. Neu ist auch die Verwendung des Lösungsmittels Pyridin, das weder ein Benzol- noch ein Cyclohexan-Derivat ist. Die Kurven verlaufen vollkommen normal.

Solche Untersuchungen werden hier zum erstenmal für ein ganzes Spektralgebiet durchgeführt. Dabei tritt die Anomalie der Rotationsdispersion des Tartrates in diesen Darstellungen keineswegs in Erscheinung.

I. Drehvermögen und elektrostatisches Lösungsmittelfeld.

§ 1. Das Drehvermögen einer optisch aktiven Substanz hängt in verwickelter Weise vom Lösungsmittel ab. BECKMANN und COHEN¹⁾ ist es in einem Fall gelungen, zwischen der Drehung einer aktiven Substanz und einer Eigenschaft der Lösungsmittel einen Zusammenhang zu finden, der aus der Theorie der optischen Aktivität folgt und experimentell nachgeprüft werden kann.

Weisen die Moleküle der Lösungsmittel einen elektrischen Dipol auf, so befinden sich die gelösten aktiven Moleküle in einem elektrostatischen Feld, das für die einzelnen Flüssigkeiten verschieden ist. BECKMANN und COHEN¹⁾ haben gezeigt, dass zwischen der Drehung und dem auf die aktiven Moleküle wirkenden Dipolfeld eine nachprüfbare Beziehung besteht. Es gilt

$$[A] = \frac{[\alpha]_{\nu, c}^t}{n^2 + 2} = a + bF \quad (1)$$

wobei $[\alpha]_{\nu, c}^t$ = die spezifische Drehung bei der Temperatur t für die Frequenz ν und die Konzentration c ,

n = der Brechungsindex der Lösung bei der Temperatur t für die Frequenz ν ,

a, b = Konstanten,

F = das auf die optisch aktiven Moleküle wirkende Dipolfeld.

Diese Grösse $[A]$ wird von BECKMANN und COHEN¹⁾ mit dem Ausdruck „rotivity“ bezeichnet, man könnte ihn deutsch „reduzierte Drehung“ nennen.

Der Einfluss des Brechungsindex der Lösungen wird dadurch eliminiert, dass man nicht das Verhalten der spezifischen Drehung $[\alpha]$, sondern das der Grösse $\frac{[\alpha]}{n^2 + 2}$ untersucht. Die ausser dem Dipolfeld vorhandenen Kräfte werden vernachlässigt und machen sich als Unregelmässigkeiten bei der Nachprüfung der für das Dipolfeld aufgestellten Beziehung bemerkbar.

§ 2. *Änderung des Dipolfeldes.* Das auf die optisch aktiven Moleküle wirkende Dipolfeld kann auf zwei Arten leicht messbar abgeändert werden.

a) Man untersucht das Verhalten der Drehung eines bestimmten Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln bei gleicher Volumkonzentration und für die gleiche Wellenlänge. Für das Dipolfeld in den einzelnen Lösungsmitteln gilt nach BECKMANN und COHEN¹⁾

$$F = \frac{2 \mu_1}{d^3} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (2)$$

wobei μ_1 = das Dipolmoment der gelösten aktiven Moleküle,

d = der mittlere Abstand zweier Molekülzentren,

ε = die Dielektrizitätskonstante der Lösung.

Der mittlere Molekülabstand d ist in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. Wenn aber für eine Messreihe nur Lösungsmittel von ähnlicher Molekülgestalt benützt werden, kann man diese Abstände einander gleichsetzen. Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt dann

$$[A] = \frac{[\alpha]}{n^2 + 2} = a + b \cdot \frac{2\mu_1}{d^3} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = a + b' \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (3)$$

Zur Nachprüfung dieser Relation benützen die Autoren die Drehung von Menthyl-o-nitrobenzoat und von Menthyl-methylnaphthalat in einer Reihe aromatischer Lösungsmittel (monosubstituierte Benzolkerne). Siehe Zusammenstellung (5). In Fig. 1a) und 1b) sind für die Lösungen der beiden aktiven Substanzen die Drehungen $[A]$ gegen $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ aufgetragen für die Wellenlänge $\lambda = 5461$ AE. Die Abweichungen der Punkte von der Geraden werden durch die neben der Dipolwirkung vorhandenen Einflüsse der bei der Ableitung von Gleichung (3) vernachlässigten Kräfte verursacht.

b) Man kann aber auch die aktive Substanz in der Mischung zweier Lösungsmittel lösen, von welchen das eine einen permanenten Dipol besitzt, das andere dipollos ist. Wird das Mengenverhältnis der beiden Lösungsmittel geändert, so ändert sich auch das Dipolfeld, da dieses von der Konzentration der Dipole abhängt. Für diesen Fall zeigten BECKMANN und COHEN¹⁾ und MARKS und BECKMANN²⁾, dass die durch 1 gr des polaren Lösungsmittels verursachte Drehungsänderung der Molekularpolarisation der polaren Lösungsmittelkomponente proportional ist. Es gilt also

$$\frac{[A] - [A_0]}{w_3} = g + k P_3 \quad (4)$$

wobei $[A]$ = die Drehung in den verschiedenen Lösungsmittelmischungen,

$[A_0]$ = die Drehung im unpolaren Lösungsmittel,

w_3 = die in 100 cm³ Lösung vorhandene Gewichtsmenge an polarem Lösungsmittel,

g, k = Konstanten,

P_3 = die Molekularpolarisation des polaren Lösungsmittels, definiert nach DEBYE³⁾ durch

$$P_3 = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \left(p + \frac{\mu_3^2}{kT} \right)$$

wobei p = die Polarisierbarkeit der polaren Moleküle,

μ_3 = das Dipolmoment der polaren Moleküle, oder, da sich die polaren Moleküle mit wachsender Konzentration aneinanderlagern, das Moment der bei dieser Assoziation entstehenden Komplexe.

P_3 kann für jede Lösung aus deren Dielektrizitätskonstanten ϵ bestimmt werden und ist proportional $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$, siehe V. § 9, Apparate und Messmethoden.

An Diacetyl-diäthyl-tartrat, Limonen, Dipropionyl-diäthyl-tartrat und Menthyl-acetat in Mischungen von Cyclohexan- und Benzolderivaten wiesen BECKMANN und COHEN¹⁾ und MARKS und BECKMANN²⁾ die Gültigkeit der Gleichung (4) nach und zeigten, dass in den meisten Fällen, von kleinen Dipolkonzentrationen bis zur reinen Dipolflüssigkeit als Lösungsmittel, die Punkte innerhalb der Messfehler auf Geraden liegen. Ausser für $\lambda = 5461$ AE wurden einige Messungen für $\lambda = 5895$ AE ausgeführt und es wurde dazu bemerkt, die Ergebnisse seien für beide Wellenlängen die gleichen.

Diese Beziehungen werden in der vorliegenden Arbeit an weiteren Substanzen nachgeprüft, wobei die Messungen für mehrere Wellenlängen ausgeführt werden.

II. Verschiedene aktive Substanzen in der gleichen Lösungsmittelreihe.

§ 3. Relation (3) wird nun an mehreren aktiven Substanzen nachgeprüft, die in der gleichen Lösungsmittelreihe gelöst werden. Für eine bestimmte aktive Substanz wird für jede Lösung die Drehung $[A]$ gegen $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$ aufgetragen und durch die so erhaltenen Punkte eine Gerade gelegt. Man kann dazu schon vorhandene Drehungsmessungen benützen und nimmt für n und ϵ an Stelle der Werte für die Lösungen diejenigen für die reinen Lösungsmittel. Bei kleinen Konzentrationen des aktiven Stoffes können die dadurch entstehenden Fehler vernachlässigt werden.

Die betrachtete Lösungsmittelreihe besteht aus einem Teil der schon von BECKMANN und COHEN verwendeten Benzolderivate.

Die Angaben der Dipole sind der Stereochemie von FREUDENBERG entnommen¹⁰⁾.

- | | | |
|--|--------------------------------------|-----|
| (1) Benzaldehyd | $\mu_1 = 2,75 \cdot 10^{-18}$ E.S.E. | |
| (2) Anilin | $\mu_1 = 1,54 \cdot$ „ „ | |
| (3) Nitrobenzol. | $\mu_1 = 3,90 \cdot$ „ „ | |
| (4) Benzonitril | $\mu_1 = 3,92 \cdot$ „ „ | |
| (5) Chlorbenzol | $\mu_1 = 1,55 \cdot$ „ „ | (5) |
| (6) Benzol | $\mu_1 = 0,00 \cdot$ „ „ | |
| (7) Toluol | $\mu_1 = 0,40 \cdot$ „ „ | |
| (8) Xylol (Mischung aus Ortho-, Meta- und Paraxylol) | | |
| (9) Anisol | $\mu_1 = 1,23 \cdot 10^{-18}$ E.S.E. | |

Die Moleküle dieser Flüssigkeiten sind sich sehr ähnlich und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Dipolmomente. Für diese Lösungsmittel werden aus Drehungsmessungen von RULE und HILL⁴⁾ an Octyl-Phthalsäure und Methyl-Octyl-Phthalat sowie aus Messungen von RULE und CHAMBERTS⁵⁾ an Pinan die für die

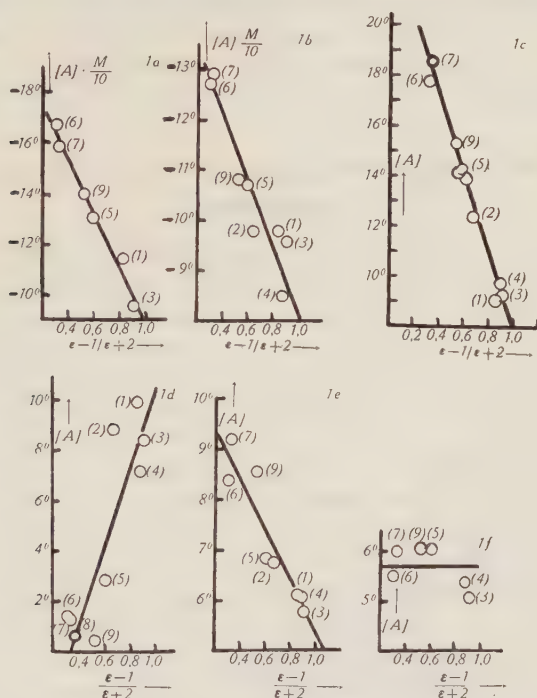


Fig. 1.

$[A] = \frac{[\alpha]}{n^2 + 2}$ als Funktion von $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ für:

- 1a) Menthyl-o-Nitro-benzoat.
- 1b) Menthyl-Methyl-naphthalat.
- 1c) Octyl-Phthalsäure.
- 1d) Diäthyltartrat.
- 1e) Methyl-Octyl-phthalat.
- 1f) Pinan.

Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 2.

Aufstellung der Geraden (3) nötigen Zahlenwerte gerechnet (Fig. 1c, 1e, 1f). Dazu kommen die aus eigenen Messungen erhaltenen Werte für Diäthyltartrat, Fig. 1d (s. nächster Abschnitt). Das hier mit Octyl-Phthalsäure gerechnete Beispiel 1c steht in noch besserem Einklang mit der Gleichung (3) als die von BECKMANN und COHEN

selbst gegebenen Geraden der Fig. 1a und 1b. Pinan hat kein Dipolmoment ($\mu_1 = 0$), daher hat nach Gleichung (3) das elektrostatische Lösungsmittelfeld keinen Einfluss auf sein Drehvermögen und die Gerade in Fig. 1f verläuft horizontal.

Ein systematisches Verhalten der Abweichungen von der Geraden ist an den hier zusammengestellten Beispielen nicht für jedes Lösungsmittel feststellbar. Man erkennt nur, dass Toluol (7) und Nitrobenzol (3) wenig streuen und dass Anilin (2) besonders grosse Abweichungen im Sinne derjenigen von Benzol aufweist.

III. Messungen an Diäthyltartrat in einigen aromatischen Lösungsmitteln.

§ 4. Für die folgenden Messungen wird als aktive Substanz Diäthyltartrat verwendet. Seine Drehung ist stark vom Lösungsmittel abhängig, die Rotationsdispersion ist anomal und da das Tartrat eine Flüssigkeit ist, steht die Drehung in Substanz zum Vergleich mit der Drehung in Lösungsmitteln zur Verfügung. Als Lösungsmittel dienen die in Zusammenstellung (5) angegebenen Benzolderivate.

Obwohl Drehungsangaben für das Tartrat in diesen Lösungsmitteln vorhanden sind, werden im Folgenden diese Zahlen nicht benützt, sondern eigene Messungen von $[\alpha]$, n und ε am gleichen Material ausgeführt. Die Volumkonzentration des Tartrates ist für die verschiedenen Lösungen die gleiche und beträgt nur $3 \text{ gr}/100 \text{ cm}^3$, da der Einfluss des Lösungsmittels sicher um so stärker zur Geltung kommt, je geringer die Konzentration des aktiven Stoffes ist. Für jede Lösung werden die Dielektrizitätskonstanten und für sieben Wellenlängen zwischen 6500 AE und 5000 AE die spezifischen Drehungen und Brechungsindices bestimmt. In Fig. 2 ist für die einzelnen Lösungen die Drehung $[A]$ als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Die Bedeutung der Bezifferung folgt aus der Zusammenstellung (5). In Fig. 3 ist für jede der sieben Wellenlängen die Drehung $[A]$ als Funktion von $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$, das dem Feld F nach Gleichung (2) proportional ist, dargestellt. Die Geraden werden, ausgehend von einer Näherung, durch Ausgleichsrechnung gefunden und sind in Fig. 4 zum besseren Vergleich noch einmal gezeichnet. Angabe der Zahlenwerte in Tabelle 1.

§ 5. Diese Geraden zeigen die Änderung der Drehung mit der auf die aktiven Moleküle wirkenden Feldstärke. Der Schnittpunkt der Geraden bei $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = 0,52$ ($\varepsilon = 4,25$) entspricht der Auf-

hebung (sehr flaches Maximum) der Dispersion für den hier betrachteten Wellenlängenbereich.

Die Streuung der Punkte ist ziemlich gross, es sind ausser dem Dipolfeld auch hier noch andere, die Drehung beeinflussende Kräfte vorhanden, die bei den einzelnen Lösungsmitteln verschieden sind, obwohl deren Moleküle sehr ähnlich gebaut sind.

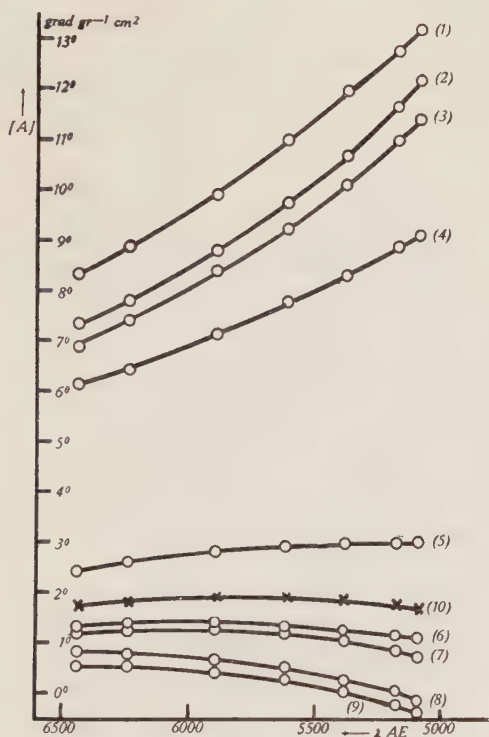


Fig. 2.

Diäthyltartrat in aromatischen Lösungsmitteln.

[A] als Funktion der Wellenlänge für die folgenden Lösungsmittel:

- | | |
|------------------|----------------------|
| (1) Benzaldehyd. | (6) Benzol. |
| (2) Anilin. | (7) Toluol. |
| (3) Nitrobenzol. | (8) Xylol. |
| (4) Benzonitril. | (9) Anisol. |
| (5) Chlorbenzol. | (10) Diäthyltartrat. |

Der Drehung einer optisch aktiven Substanz als Flüssigkeit kommt keine besondere Bedeutung zu, sie entspricht nur der Drehung in einem Lösungsmittel, dessen Moleküle gleich denen der

gelösten Moleküle sind. Diäthyltartrat hat eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 4,6$. Die Drehung und Dispersion der Flüssigkeit passen mit diesem Wert überraschend gut in Fig. 2 und 3 hinein (als Kreuze eingetragen), obgleich das Diäthyltartrat als Lösungs-

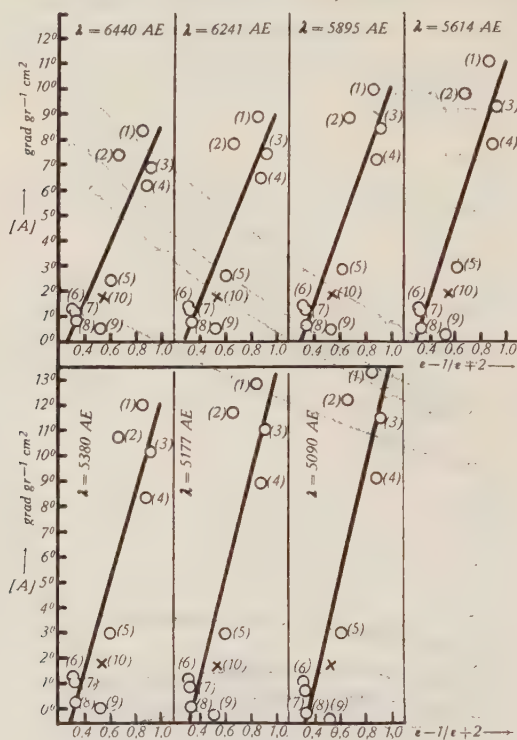


Fig. 3.

Diäthyltartrat in aromatischen Lösungsmitteln.

$[A]$ als Funktion von $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ für die einzelnen Wellenlängen.

Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 2.

mittel sich sehr stark von den verwendeten Benzolderivaten unterscheidet.

In einem Lösungsmittel mit $\epsilon = 1$ ist das elektrostatische Lösungsmittelfeld gleich null. Extrapoliert man in Fig. 4 die Drehungswerte für $\epsilon = 1$, also für $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = 0$, so erhält man Drehung und Dispersion des ungestörten Tartratmoleküls (ungestört in bezug auf Dipolwirkung). Um aus den durch Extrapolation gefundenen

Werten von $[A]$ die spezifische Drehung $[\alpha]$ zu erhalten, müssen die $[A]$ mit dem Faktor $n^2 + 2$ multipliziert werden. Dieser Faktor beträgt hier 3, da für eine Substanz, deren Dielektrizitätskonstante gleich 1 ist, auch $n \sim 1$ ist.

Die Drehung nimmt von $[\alpha]_{6440} = -9,6^\circ$ bis $[\alpha]_{5090} = -22,0^\circ$ ab. Nachprüfbar wären diese Angaben mit Messungen am gasförmigen Aggregatzustand.

Einer beim Wechsel des Lösungsmittels eintretenden Vorzeichenänderung der Drehung kommt sicher in den meisten Fällen

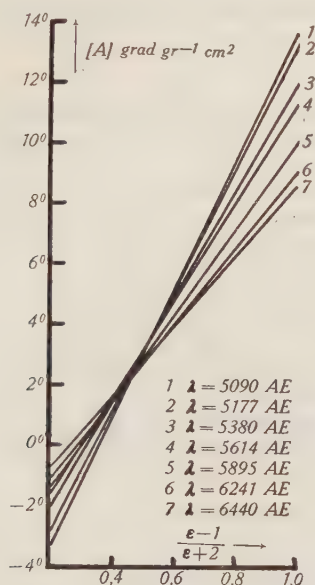


Fig. 4.

Diäthyltartrat in aromatischen Lösungsmitteln.

Zusammenfassung der Figuren 3 zur Übersicht.

gar nicht die Bedeutung zu, die ihr z. B. dadurch beigemessen wird, dass zu ihrer Erklärung direkt eine chemische Bindung zwischen den gelösten und den Lösungsmittelmolekülen angenommen wird.

Schon in dem kleinen hier betrachteten Spektralbereich kommt dies deutlich zum Ausdruck. In Fig. 2 sind in Anisol (9) und Xylol (8) für $\lambda = 5090$ AE die Drehungswerte negativ, in den übrigen Lösungsmitteln positiv, während z. B. für $\lambda = 5614$ AE alle Drehungswerte das gleiche Vorzeichen haben. Dieses Verhalten folgt aus dem Verlauf der Dispersionskurven. Zur Erklärung des

Zeichenwechsels ist die Annahme einer ungewöhnlich starken Beeinflussung durch das Lösungsmittel gar nicht nötig, da ja für das Zustandekommen der verschiedenen Dispersionskurven keine solche Annahme gemacht zu werden braucht. Der oft als Beispiel angegebene Zeichenwechsel von Hexylstearat⁶⁾ mit der spezifischen Drehung $[\alpha] = 2,57^\circ$ in Benzol und $[\alpha] = -2,42^\circ$ in Schwefelkohlenstoff würde wohl auch seine Bedeutung verlieren, wenn der Lösungsmiteleinfluss in bezug auf die Rotationsdispersion zur Untersuchung käme.

Aus der Theorie der optischen Aktivität folgt nach CONDON⁷⁾ für die Drehung $[A]$ einer aktiven Substanz für die Lichtfrequenz ν

$$[A] = \frac{[\alpha]}{n^2 + 2} = K \nu^2 \beta_\nu \quad (6)$$

wobei K = ein konstanter Zahlenfaktor = $3,09 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{gr}^{-1} \cdot \text{sec}^2$, wenn die Drehung in $\text{grad} \cdot \text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, die Frequenz in sec^{-1} und β_ν in cm^4 angegeben werden.

ν = die Frequenz des auffallenden Lichtes,

β_ν = die für die Drehung eines Moleküls wesentliche Grösse, welche durch die Theorie auf bekannte Molekülparameter zurückgeführt wird. Es gilt

$$\beta_\nu = \frac{c}{3 \pi h} \sum \frac{R_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \quad (6')$$

wobei ν_i = die Eigenfrequenz des aktiven Moleküls,

h = die PLANCK'sche Konstante,

R_i = den ν_i zugeordnete Grössen, welche durch die mit diesen Elektronenübergängen verbundenen elektrischen und magnetischen Momente gegeben werden.

Mit Hilfe von (3) und (6) kann man nun die Änderung von β_ν angeben.

$\lambda = 6241 \text{ AE}$: β_ν ändert sich von $-4,67 \cdot 10^{-35}$ für das ungestörte Molekül ($\epsilon=1$) bis $+12,6 \cdot 10^{-35}$ für das Molekül in einem grösstmöglichen Dipolfeld ($\epsilon = \infty$)

$\lambda = 5090 \text{ AE}$: β_ν ändert sich von $-6,49 \cdot 10^{-35}$ für das ungestörte Molekül ($\epsilon = 1$) bis $+12,9 \cdot 10^{-35}$ für das Molekül in einem grösstmöglichen Dipolfeld ($\epsilon = \infty$).

Dabei sind die Dimensionen für die Drehung $[\text{grad gr}^{-1} \text{cm}^2]$, für die Lichtfrequenz $[\text{sec}^{-1}]$ und für β_ν $[\text{cm}^4]$.

IV. Messungen an Diäthyltartrat in der Mischung zweier Lösungsmittel.

§ 6. *Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.* Um nun auch Gleichung (4) näher zu untersuchen, wird das Tartrat in Mischungen von Benzol und Nitrobenzol von steigendem Nitrobenzolgehalt gelöst, wobei die Volumkonzentration des Tartrates ungefähr $2,5 \text{ gr}$ in 100 cm^3 Lösung beträgt. Die einzelnen Lösungen,

nach steigender Nitrobenzolkonzentration geordnet, werden mit 0) bis 9) bezeichnet. 0) entspricht der Verwendung von reinem Benzol, 9) der Verwendung von reinem Nitrobenzol als Lösungsmittel. Für jede Lösung werden ε , $[\alpha]$ und n bestimmt, die beiden letzteren für die vier Wellenlängen $\lambda = 6241$ AE, $\lambda = 5895$ AE, $\lambda = 5614$ AE und $\lambda = 5245$ AE.

Fig. 5 enthält die Drehungen der einzelnen Lösungen als Funktionen der Wellenlänge. In Benzol 0) geht die Drehung durch ein flaches Maximum, in Nitrobenzol 9) steigt sie mit wachsender Frequenz stark an. Fig. 6 zeigt für jede der vier Wellenlängen die die Abhängigkeit der Drehung von der Nitrobenzolkonzentration w_3 . w_3 bedeutet dabei die Anzahl gr Nitrobenzol in 100 cm³ Lösung.

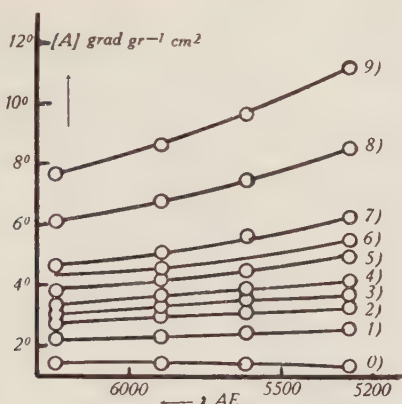


Fig. 5.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

$[A]$ als Funktion der Wellenlänge in

- 0) Benzol.
- 1) bis 8) Lösungen steigender Nitrobenzolkonzentration.
- 9) Nitrobenzol.

Die Kurven schneiden sich infolge der Drehungsanomalie in Benzol bei $w_3 \sim 10$ gr.

Ausgehend von den Drehungswerten $[A_0]$ der Benzollösung werden die durch 1 gr Nitrobenzol verursachten Drehungsänderungen $\frac{[A] - [A_0]}{w_3}$ berechnet und in Fig. 7a, mit dem Faktor 100 multipliziert, als Funktionen von w_3 aufgetragen. Die Abhängigkeit der Molekularpolarisation P_3 des Nitrobenzols von der Konzentration des Nitrobenzols, wie sie aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten bestimmt wird, wird durch die Kurve von Fig. 7b angegeben. Man erhält nun die gesuchte lineare Beziehung zwischen

Drehungsänderung und Molekularpolarisation, wenn man die $\frac{[A] - [A_0]}{w_3}$ d. h. die Ordinaten in Fig. 7a gegen P_3 , d. h. die Ordinaten in Fig. 7b, aufträgt. Siehe Fig. 8. Die für die Figuren 5—8 notwendigen Zahlenangaben sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Obgleich sich sowohl die Drehung als auch die Molekularpolarisation sehr stark und gar nicht linear mit der Nitrobenzolkonzentration ändern, gilt Relation (4) sehr gut, sogar bis zur reinen Di-

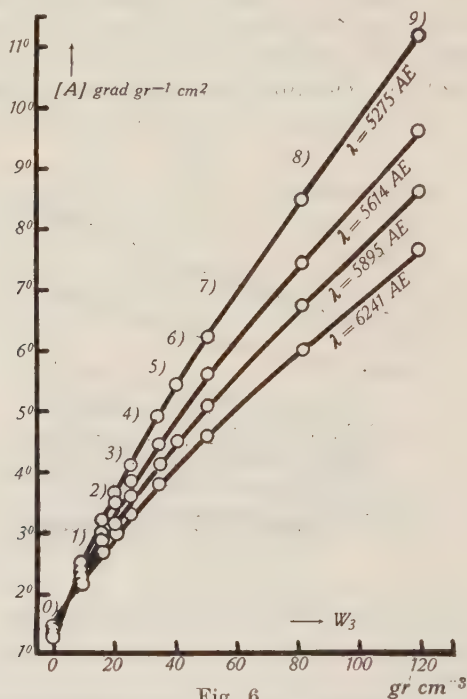


Fig. 6.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

$[A]$ als Funktion der Nitrobenzolkonzentration

$$w_3 = \frac{\text{gr Nitrobenzol}}{100 \text{ cm}^3 \text{ Lösung}}$$

für vier verschiedene Wellenlängen. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 5.

polflüssigkeit als Lösungsmittel (Lösung 9). Mit abnehmender Nitrobenzolkonzentration nimmt in den $\frac{[A] - [A_0]}{w_3}$ und in P_3 die Auswirkung der Messfehler zu, so dass die Streuung der Punkte sehr gross wird, wie z. B. für Lösung 1) in Fig. 8. Die mittleren Fehler von Ordinaten und Abszissen sind als Kreuze eingetragen. Siehe

den Abschnitt über die Messgenauigkeit. Von einem anomalen Verhalten des Tartrates ist nichts mehr zu erkennen. Der Kurvenverlauf für die verschiedenen Wellenlängen ist annähernd gleich. Die Geraden von Fig. 8 werden durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$\begin{aligned} \lambda = 6241 \text{ AE} \quad \frac{[A] - [A_0]}{w_3} \cdot 100 &= 3,39 + 0,019 \cdot P_3 \\ \lambda = 5275 \text{ AE} \quad \frac{[A] - [A_0]}{w_3} \cdot 100 &= 5,64 + 0,027 \cdot P_3 \end{aligned} \quad (7)$$

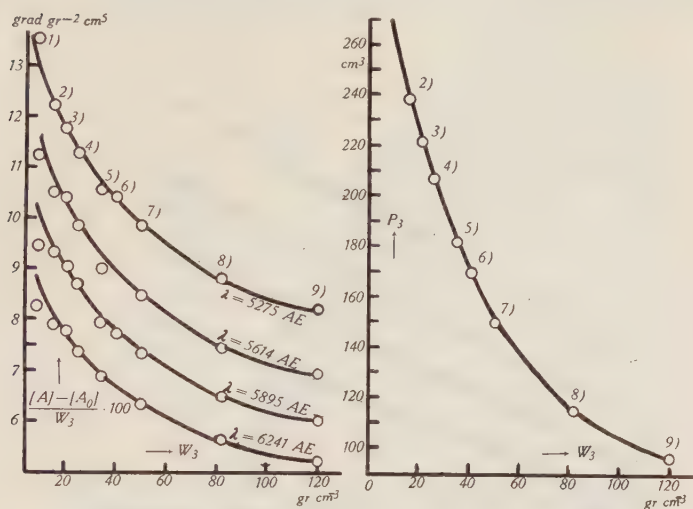


Fig. 7.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

7a) Drehungsänderung pro Gramm Nitrobenzol. $\frac{[A] - [A_0]}{w_3}$ als Funktion der Nitrobenzolkonzentration w_3 für vier verschiedene Wellenlängen.

7b) Molekularpolarisation P_3 von Nitrobenzol als Funktion von w_3 .

Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 5.

wenn die Drehung $[A]$ in $\text{grad} \cdot \text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, die Konzentration w_3 in $\text{gr} \cdot \text{cm}^{-3}$ und die Molekularpolarisation P_3 in cm^3 angegeben werden.

Noch besser kommt die Ähnlichkeit des Verhaltens für die verschiedenen Wellenlängen zum Ausdruck, wenn man nicht die Änderung der Drehung $[A]$, sondern die Änderung der Grösse β_v von Gleichung (6) betrachtet. Aus (6) und (7) folgt

$$\begin{aligned} \text{für } \lambda = 6241 \text{ AE} \quad \frac{\beta_v - \beta_v^0}{w_3} &= 4,61 \cdot 10^{-37} + 0,0259 \cdot 10^{-37} \cdot P_3 \\ \text{für } \lambda = 5275 \text{ AE} \quad \frac{\beta_v - \beta_v^0}{w_3} &= 5,49 \cdot 10^{-37} + 0,0263 \cdot 10^{-37} \cdot P_3 \end{aligned} \quad (8)$$

wobei die gleichen Einheiten wie in den Gleichungen (6) und (6') verwendet werden. Hier ändert sich die Steigung der Geraden beim Übergang von $\lambda = 6241$ AE zu $\lambda = 5275$ AE nur noch um 2%, während die Steigungsänderung bei den Geraden (7) 40% beträgt. Der letztgenannte Steigungsunterschied rührt also hauptsächlich von dem Faktor ν^2 in der Formel (6) für die Drehung her und hat mit der direkten Beeinflussung des aktiven Moleküls durch das Dipolfeld nichts zu tun. Der noch verbleibende Unterschied dürfte durch die Nenner $\nu_i^2 - \nu^2$ in Gleichung (6') verursacht werden.

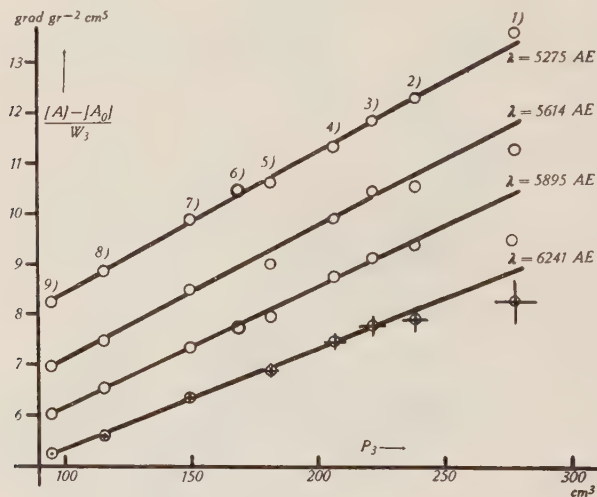


Fig. 8.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

Drehungsänderung pro Gramm Nitrobenzol als Funktion der Molekularpolarisation P_3 von Nitrobenzol. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 5. Die Kreuze geben die mittleren Fehler von Ordinaten und Abszissen an.

Da aber über die Änderung der Eigenfrequenzen ν_i nichts bekannt ist, können diese Nenner nicht eliminiert werden, um diese Annahme nachzuprüfen.

§ 7. *Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen.* Aus § 6 folgt, dass Diäthyltartrat eine aktive Substanz ist, für welche Relation (4) in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen sehr gut erfüllt ist. Sie kann also dazu benützt werden, die Relation in weiteren Lösungsmittelpaaren nachzuprüfen. Man kann z. B. untersuchen, ob die Unlöslichkeit des aktiven Stoffes in einer der beiden Lösungsmittelkomponenten einen Einfluss auf die Gültigkeit obiger Relation hat.

In Cyclohexan, C_6H_{12} , lässt sich mit dem Tartrat keine dreiprozentige Lösung herstellen. Wenn daher Cyclohexan als unpolare Lösungsmittelkomponente verwendet werden soll, wird die Reihe der Lösungen nicht mit reinem Cyclohexan begonnen, sondern mit einem gewissen Gehalt an polarer Komponente, in diesem Fall mit 24 gr Nitrobenzol in 100 cm^3 Lösung. Die einzelnen Lösungen, nach

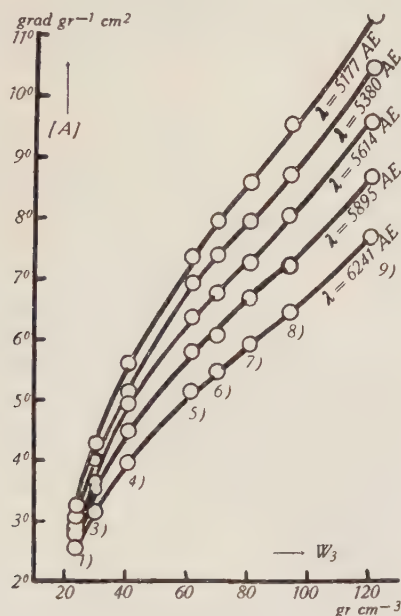


Fig. 9.

Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen.

$[A]$ als Funktion der Nitrobenzolkonzentration

$$w_3 = \frac{\text{gr Nitrobenzol}}{100 \text{ cc Lösung}}$$

für fünf verschiedene Wellenlängen, wobei

9) Lösung in Nitrobenzol,

8) bis 1) Lösung in Mischungen fallender Nitrobenzolkonzentration.

steigendem Nitrobenzolgehalt geordnet, werden mit 1) bis 9) bezeichnet, wobei 1) der kleinsten Nitrobenzolkonzentration, 9) der Lösung in reinem Nitrobenzol entsprechen. Die Volumkonzentration des Tartrates beträgt 2,1 gr in 100 cm^3 Lösung. In jeder Lösung werden für die fünf Wellenlängen $\lambda = 6241\text{ AE}$, $\lambda = 5895\text{ AE}$, $\lambda = 5614\text{ AE}$, $\lambda = 5380\text{ AE}$ und $\lambda = 5177\text{ AE}$ Drehwinkel und Brechungsindex gemessen.

Die aus diesen Messungen folgende Abhängigkeit der Drehung von der Nitrobenzolkonzentration w_3 zeigt Fig. 9. Der Verlauf der Kurven ist ähnlich demjenigen der Kurven von Fig. 6. Nur bei hohen Dipolkonzentrationen zeigen die Kurven von Fig. 9 ein abweichendes Verhalten. Bei Lösung 8), d. h. für $w_3 = 94$ gr, weisen sie einen Wendepunkt auf. Zur Berechnung der durch ein Gramm Nitrobenzol verursachten Drehungsänderung kann man für die $[A_0]$ -Werte nicht die Drehungen im unpolaren Lösungsmittel be-

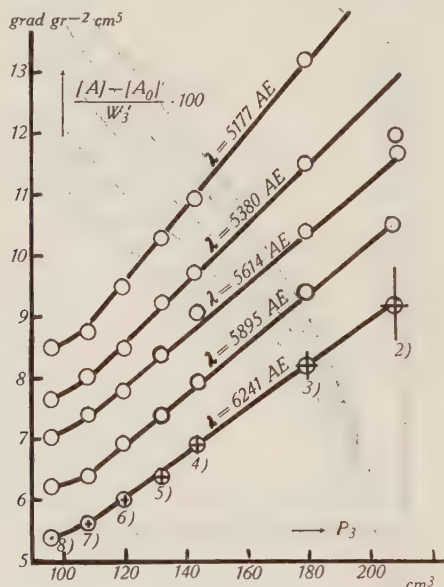


Fig. 10.

Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen.

Drehungsänderung pro Gramm Nitrobenzol als Funktion der Molekularpolarisation P_3 von Nitrobenzol. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 9. Die Kreuze geben die mittleren Fehler von Ordinaten und Abszissen an. Es ist: $w_3' = w_3 - 24,058$ gr.

nützen, da das Tartrat in Cyclohexan ja unlöslich ist. Man geht daher von den Drehungen der Lösung kleinster Nitrobenzolkonzentration aus und bezeichnet sie mit $[A_0]'$. Die damit berechneten Drehungsänderungen $\frac{[A] - [A_0]'}{w_3'}$ werden für jede der fünf Wellenlängen als Funktionen der Molekularpolarisation P_3 in Fig. 10 aufgetragen. P_3 wird wiederum aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Lösungen berechnet. w_3' ist die Anzahl Gramm Nitrobenzol, die in 100 cm³ der betreffenden Lösung mehr vorhanden sind als in 100 cm³ der ersten Lösung von niedrigstem Nitrobenzol-

gehalt. Die mittleren Fehler der Punktkoordinaten sind in Fig. 10 als Kreuze eingetragen. Die für die Figuren benützten Zahlenangaben sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Aus Fig. 10 folgt, dass auch für den hier betrachteten Fall Gleichung (4) erfüllt ist. Bei den hohen Dipolkonzentrationen tritt aber eine Abweichung vom geradlinigen Verlauf ein. Die Drehungsänderung erfolgt nicht mehr proportional der Molekularpolarisation. Die Abhängigkeit der Drehung von der Nitrobenzolkonzentration, Fig. 9, zeigt einen dementsprechenden Verlauf. Es sieht

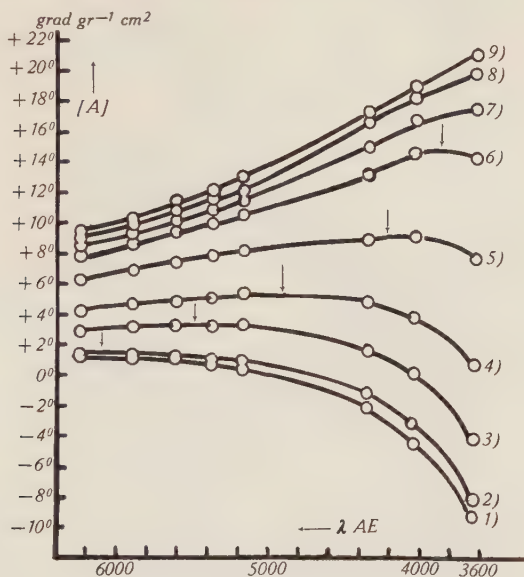


Fig. 11.

Diäthyltartrat in Pyridin-Benzol-Mischungen.

$[A]$ als Funktion der Wellenlänge in

- 1) Benzol,
- 2) bis 8) Lösungen steigender Pyridinkonzentration,
- 9) Pyridin.

so aus, als ob die Cyclohexanmoleküle die Dipolmoleküle daran hindern würden, den ganzen, ihrer Konzentration entsprechenden Einfluss auf die aktiven Moleküle auszuüben. Je weniger Cyclohexan vorhanden ist, um so mehr kommt das Dipolfeld zu seiner vollen Wirkung, wodurch auch der Wendepunkt entsteht. Inwiefern dies eine Folge der Unlöslichkeit des Tartrates in Hexan ist, kann nicht entschieden werden, bevor weitere Beispiele zur Verfügung stehen, in welchen die aktive Substanz nur in der einen Lösungsmittelkomponente löslich ist.

§ 8. *Diäthyltartrat in Benzol-Pyridin-Mischungen.* Um das Verhalten der Drehung bei Verwendung eines polaren Lösungsmittels zu untersuchen, dessen Moleküle keine substituierten Benzolkerne sind, wie sie bis jetzt verwendet wurden und um den für die Messungen benützten Wellenlängenbereich möglichst auszudehnen, wird das sechsgliedrige, heterocyclische Pyridin C_6H_5N verwendet.

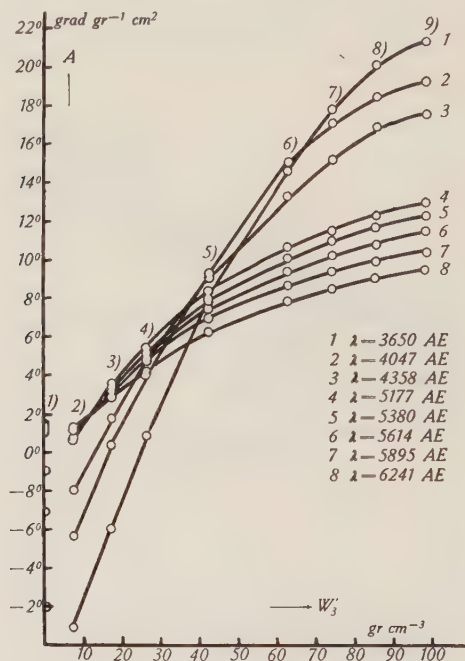


Fig. 12.

Diäthyltartrat in Pyridin-Benzol-Mischungen.

$[A]$ als Funktion der Pyridinkonzentration

$$w_3 = \frac{\text{gr Pyridin}}{100 \text{ cm}^3 \text{ Lösung}}$$

für acht verschiedene Wellenlängen. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 11.

Sein Dipolmoment beträgt $2,1 \cdot 10^{-18}$ E.S.E. Seine Molekülgestalt und die bei steigender Konzentration durch Aneinanderlagerung (Assoziation) der Dipolmoleküle entstehenden Komplexe genügen den für die Gültigkeit der Gleichung (4) aufgestellten Bedingungen.

Das Tartrat wird in Benzol-Pyridin-Mischungen von steigendem Pyridingehalt gelöst, seine Volumkonzentration beträgt 3,1 gr

in 100 cm³ Lösung. Die einzelnen Lösungen, nach steigender Pyridinkonzentration geordnet, werden mit 0) bis 8) bezeichnet, wobei 0) der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel, 8) der Verwendung von Pyridin entspricht. Die Messungen der Drehwinkel und

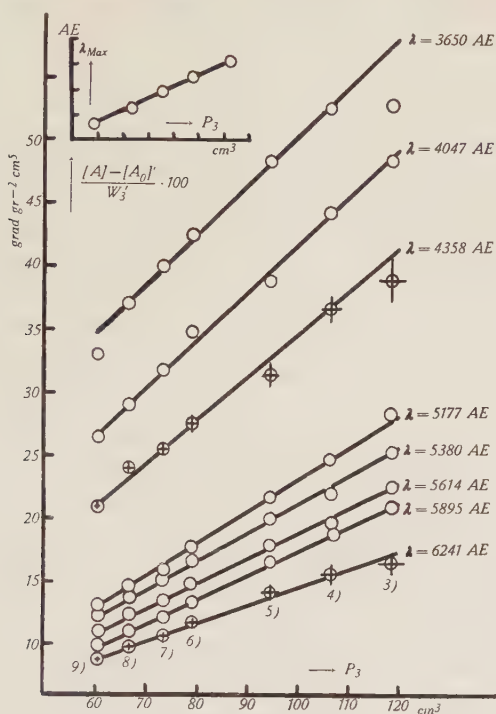


Fig. 13.

Diäthyltartrat in Pyridin-Benzol-Mischungen.

Drehungsänderung pro Gramm Pyridin als Funktion der Molekularpolarisation P_3 von Pyridin. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 11. Die Kreuze geben die mittleren Fehler von Ordinaten und Abszissen an.

$$w_3' = w_3 - 7,493 \text{ gr.}$$

Fig. 13'.

Diäthyltartrat in Benzol-Pyridin-Mischungen.

Die Wellenlängen der Drehungsmaxima von Fig. 11 als Funktion der Molekularpolarisation P_3 von Pyridin.

der Brechungsindices werden für die Wellenlängen $\lambda = 6241 \text{ AE}$, $\lambda = 5895 \text{ AE}$, $\lambda = 5614 \text{ AE}$, $\lambda = 5380 \text{ AE}$, $\lambda = 5177 \text{ AE}$, $\lambda = 4358 \text{ AE}$, $\lambda = 4047 \text{ AE}$ und $\lambda = 3650 \text{ AE}$ ausgeführt. Fig. 11 zeigt für die verschiedenen Lösungen die Drehung als Funktion der Wellenlänge. Die aus diesen Messungen folgende Abhängigkeit der Drehung von

der Pyridinkonzentrations w_3 ist in Fig. 12 dargestellt. Diese Kurven sind für $\lambda = 6241$ AE und für $\lambda = 3650$ AE ziemlich verschieden. Aus einem bis jetzt nicht erklärten Grund passt die Drehung in reinem Benzol, Lösung 0), nicht in den Verlauf der Kurven von Fig. 12. Beim Übergang von reinem Benzol zu der Benzol-Pyridinmischung kleinster Pyridinkonzentration scheint sich ein zusätzlicher Einfluss dieses Lösungsmittelgemisches bemerkbar zu machen, der dann für die weiteren Gemische konstant bleibt und die Wirkung des Dipolfeldes nicht weiter stört. Man müsste durch Einschalten einer grösseren Anzahl von Lösungen zwischen Lösung 0) und 1) den genaueren Verlauf der Drehung verfolgen, um eine Erklärung zu finden. Bei der Berechnung der Drehungsänderungen können also die Drehungen in Benzol nicht benützt werden, man verwendet dafür die Werte $[A_0]'$ der Lösung 1), die 7,5 gr Pyridin in 100 cm^3 enthält. Die mit diesen Werten berechneten Drehungsänderungen $\frac{[A] - [A_0]'}{w_3'}$ sind für die einzelnen Wellenlängen in Fig. 13 gegen die aus *DK*-Messungen bestimmte Molekularpolarisation P_3 des Pyridins aufgetragen. w_3' entspricht dabei dem Pyridingehalt der verschiedenen Lösungen, vermindert um die in Lösung 1) vorhandene Menge, alles auf 100 cm^3 Lösung bezogen. Die mittleren Fehler bei der Bestimmung der Drehungsänderungen und der Molekularpolarisation sind in Fig. 13 als Kreuze eingetragen. Die für Fig. 11—13 notwendigen Zahlenangaben sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Auch für diesen Fall gilt Relation (4) sehr gut für alle zur Messung verwendeten Wellenlängen. Die abweichende Lage des Punktes (60,5/33,0) entspricht vermutlich einem Beobachtungsfehler. Bei den Geraden der Fig. 13 ist keine Wellenlänge mehr vor den andern ausgezeichnet, die Drehungsmaxima spielen keine Rolle mehr. Die Gleichungen der Geraden sind

$$\begin{aligned} \text{für } \lambda = 6241 \text{ AE} \quad & \frac{[A] - [A_0]'}{w_3'} \cdot 100 = 0,10 + 0,14 P_3 \\ \text{für } \lambda = 3650 \text{ AE} \quad & \frac{[A] - [A_0]'}{w_3'} \cdot 100 = 10,8 + 0,39 P_3 \end{aligned} \quad (9)$$

wobei die Drehungen $[A]$ in $[\text{grad} \cdot \text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^2]$, die Nitrobenzolkonzentration w_3 in $[\text{gr}/\text{cm}^{-3}]$ und die Molekularpolarisation in $[\text{cm}^3]$ gemessen werden. Die Steigung der Geraden ändert sich um 180% beim Übergang von der längsten zur kürzesten der verwendeten Wellenlängen. Auch hier kommt die Ähnlichkeit des Verhaltens für die verschiedenen Wellenlängen noch besser zum Ausdruck,

wenn die Änderungen der Grösse β_0 angegeben werden. Bei Benutzung der gleichen Einheiten wie in (8) und (6) gilt

$$\begin{aligned} \text{für } \lambda = 6241 \text{ AE} \quad \frac{\beta_v - \beta_v'^0}{w_3'} &= 1,38 \cdot 10^{-38} + 1,95 \cdot 10^{-38} \cdot P_3 \\ \text{für } \lambda = 3650 \text{ AE} \quad \frac{\beta_v - \beta_v'^0}{w_3'} &= 5,16 \cdot 10^{-38} = 1,86 \cdot 10^{-38} \cdot P_3 \end{aligned} \quad (10)$$

Hier ändert sich die Steigung nur noch um 5%, wobei die noch verbleibende Änderung wie in (8) auf die in den Nennern von β_v auftretenden Differenzen $\nu_i^2 - \nu^2$ zurückzuführen ist.

Für die Lösungen 1) bis 5) kann die Lage der Drehungsmaxima angegeben werden. Trägt man die den Maxima entsprechenden Wellenlängen als Funktion der Molekularpolarisation des Pyridins auf, so erhält man eine Gerade, Fig. 13' oben. Die Drehungsmaxima verschieben sich also proportional der auf die aktiven Moleküle wirkenden Feldstärke.

V. Apparate, Messmethoden und Messgenauigkeit.

§ 9. Zur Herstellung der verwendeten *Lösungen* werden, je nach der benötigten oder vorhandenen Substanzmenge, Fläschchen von 25 oder 50 cm³ Inhalt verwendet. Die nötige Menge der aktiven Substanz wird eingewogen, und ist für die verschiedenen Lösungen einer Reihe gleich auf ± 3 mg. Dann wird im Fall der Verwendung verschiedener Lösungsmittel mit der betreffenden Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt und gewogen. Bei der Verwendung des Gemisches zweier Lösungsmittel wird die gewünschte Menge des polaren Lösungsmittels zur eingewogenen aktiven Substanz hinzugefügt, gewogen und dann bis zur Marke mit der unpolaren Komponente aufgefüllt und wieder gewogen. Die Gewichte werden auf Vakuum reduziert.

Die *Dichten* werden mit einem 5 cm³ fassenden Ostwald'schen Pyknometer gemessen.

Die *Drehwinkel* werden im 5 cm- oder 20 cm-Rohr mit einem Halbschattenpolarisationsapparat von SCHMIDT und HAENSCH, dessen Teilkreis die Ablesung von 0,01° erlaubt, bestimmt. Als Lichtquelle dient dabei der zum Polarisationsapparat gehörende Monochromator. Die Drehungsmessungen für die drei Linien $\lambda = 4358$ AE, 4047 AE, und 3650 AE der Untersuchung der Pyridin-Benzol-Lösungen in § 8 werden mit dem von HAGENBACH⁸⁾ konstruierten Polarisationsapparat für das ultraviolette Spektralgebiet

bestimmt. Als Lichtquelle dient eine Quarz-Quecksilberlampe. Da nur wenig Substanz zur Verfügung steht und die gleiche Drehungsröhre wie im Sichtbaren benützt wird, hat das parallele Strahlenbündel einen Durchmesser von nur 9 mm. Es sind die drei Hg-Linien bis $\lambda = 3600$ AE ausmessbar, die Linien bis $\lambda = 3000$ AE, wo die Absorption des Pyridins beginnt, sind zu wenig intensiv. Die photographischen Aufnahmen bestehen aus langen Spektrallinien, die durch Schwenkung des als Prisma ausgebildeten Analysators entstehen. Jede Linie weist eine Auslöschstelle auf, aus deren Lage der gesuchte Drehwinkel hervorgeht. Die Güte der Nullstellen der Linien hängt stark vom durchstrahlten Medium ab. Bei den aus drei Komponenten bestehenden Lösungen tritt ein Streulicht auf, das zu einer Aufhellung der Nullstellen führt. Die etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden betragenden Expositionszeiten dürfen wegen der Verstärkung dieses Streulichtes nicht verlängert werden, so dass der Wellenlängenbereich der Messungen nicht bis $\lambda = 3000$ AE ausgedehnt werden kann. Zur Ausmessung werden die Filme in einer photographischen Vergrößerungsapparat gelegt und an dem vergrößerten Bild der Spektrallinien links und rechts von den Auslöschstellen Orte gleicher Intensität bestimmt und durch Mittelbildung dann auf die Lage des Intensitätsminimums geschlossen.

Die *Brechungsindices* werden mit einem Refraktometer nach Pulfrich bestimmt. Als Lichtquelle dient der auch bei den Drehungsmessungen verwendete Monochromator. Die Brechungsindices für die Wellenlängen 4358 AE, 4047 AE und 3650 AE werden durch geeignete Extrapolation gefunden.

Die *Dielektrizitätskonstanten* der verschiedenen Flüssigkeiten werden durch die Kapazitätsänderung eines Kondensators gemessen, dessen Dielektrikum das eine Mal durch Luft, das andere Mal durch die Flüssigkeit gebildet wird. Es gilt dann

$$\epsilon = \frac{c'}{c}$$

wobei c = die Kapazität des leeren Flüssigkeitskondensators,
 c' = die Kapazität des gefüllten Kondensators.

Zur Bestimmung dieser Kapazitätsänderungen wird die einfachste Form der sogenannten Überlagerungsmethode⁹⁾ benützt. Zwei Röhrenschwingkreise, durch einen Resonanzkreis lose gekoppelt, ergeben durch die Überlagerung ihrer Schwingungen einen Differenzton, dessen Verschwinden zur Einstellung benützt wird. Ohne besondere Vorkehrungen reißt der Differenzton schon vor der Frequenzgleichheit ab und setzt symmetrisch dazu wieder ein. Der eine Kreis „nimmt den andern mit“. Hier genügt es zum Einstellen,

wenn das Mittel aus beiden Stellungen des Messkondensators beim Abreißen und Wiedereinsetzen genommen wird. Für die vorliegende Arbeit dient ein Seibt-Drehplattenkondensator als Messkondensator, der mit seiner Einstellgenauigkeit von 0,3 pF gerade auch der Leistungsfähigkeit der ganzen Anordnung entspricht, und für dessen Überlassung ich Herrn Prof. ZICKENDRAHT bestens danke. Es wird mit einer Wellenlänge von 50 m gearbeitet. Der Flüssigkeitskondensator hat eine Leerkapazität von 24 pF und benötigt 3,5 cm³ Flüssigkeit (Fig. 14). Für die in Frage kommenden Flüssigkeiten wird oxydiertes Aluminium als Kondensatormaterial verwendet. Die Eichung geschieht mit Benzol.

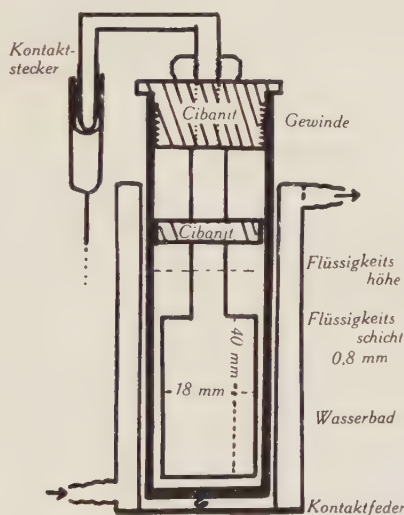


Fig. 14.

Flüssigkeitskondensator.

Die *Molekularpolarisation* der polaren Lösungsmittelkomponente wird aus der Dielektrizitätskonstanten der Lösung mit Hilfe der Mischungsregel erhalten.

$$P = \frac{\bar{M}_{1,2,3}}{d_{1,2,3}} \frac{\epsilon_{1,2,3} - 1}{\epsilon_{1,2,3} + 2} = c_1 P_1 + c_2 P_2 + c_3 P_3 \quad (11)$$

$$P_3 = \frac{P - c_1 P_1 - c_2 P_2}{c_3}$$

wobei der Index 1 dem aktiven Molekül,
 2 dem unpolaren Lösungsmittel,
 3 dem polaren Lösungsmittel entspricht,

ferner c = dem Molenbruch
 P = der Molekularpolarisation
 d = der Dichte
 M = dem Molekulargewicht.
 $\bar{M}_{1,2,3} = c_1 M_1 + c_2 M_2 + c_3 M_3$

P_2 ist konstant und wird für Benzol und Cyclohexan berechnet aus $P_2 = \frac{M}{d} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$. P_1 wird aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten an Lösungen des Tartrates im unpolaren Lösungsmittel mit Hilfe der Mischungsregel für ein Zweikomponentensystem bestimmt.

Die bei der Messung von ε , n , $[\alpha]$ und d konstante Temperatur von 20° C erhält man mit Hilfe eines elektrisch geheizten Wasserstromes. Ein Kontaktthermometer reguliert die Stromstärke, so dass die auftretenden Temperaturschwankungen 0,1° nicht übersteigen.

§ 10. Bei der Abschätzung der *Messgenauigkeit* stellt es sich heraus, dass die Brechungsindices, die Dichten, und Konzentrationen leicht so genau bestimmt werden können, dass ihre Fehler bei der Berechnung der Drehungen, der Drehungsänderungen und der Molekularpolarisationen ohne Bedeutung sind neben den Fehlern in der Bestimmung der Drehwinkel und der Dielektrizitätskonstanten.

Die mittleren Fehler von P_3 und $\frac{[A] - [A_0]}{w_3}$ sind derart, dass in den die Schlussresultate enthaltenden Figuren 8, 10 und 13 Ordinate und Abszisse eines Punktes, ungefähr den gleichen prozentualen Fehler aufweisen.

Um die in Tabelle 5 zusammengestellten Fehler zu überblicken, wird in jeder der drei Figuren für eine der Geraden bei jedem Punkt der mittlere Fehler seiner Koordinaten angegeben, für die andern Geraden sind die Angaben von derselben Grösse. Nur in Fig. 13 sind die Fehler der mit dem Ultraviolett polarisationsapparat gemessenen Drehungsänderungen der Linien 4358 AE, 4047 AE und 3650 AE grösser als für die übrigen fünf Geraden.

Für die Punkte der Fig. 3 sind die Fehler zu klein, um eingezeichnet werden zu können.

Herzlichen Dank schulde ich Herrn Prof. A. HAGENBACH, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist. Ebenso danke ich Herrn Prof. E. MIESCHER und Herrn Dr. W. HÄLG für ihre tatkräftige Unterstützung sowie Herrn Prof. P. HUBER für die Überlassung der Institutsmittel.

Literatur.

- ¹⁾ C. O. BECKMANN und K. COHEN, Journ. Chem. Phys. **4**, 784, 1936.
- ²⁾ H. E. MARKS und C. O. BECKMANN, Journ. Chem. Phys. **8**, 831, 1940.
- ³⁾ P. DEBYE, Polare Molekeln, Verlag Hirzel, Leipzig, 1929.
- ⁴⁾ H. G. RULE und I. M. HILL, Journ. Chem. Soc. London, **122**, 2625, 1931.
- ⁵⁾ A. R. CHAMBERTS und H. G. RULE, Nature **130**, 910, 1934.
- ⁶⁾ P. PICKARD und KENYON, Journ. Chem. Soc. London **105**, 830, 1914.
- ⁷⁾ U. CONDON, Rev. of Modern Phys. **9**, 432, 1937.
- ⁸⁾ A. HAGENBACH, Helv. Phys. Acta **3**, 168, 1930.
- ⁹⁾ A. HERWEG, Ztschr. für Phys. **3**, 36, 1920.
- ¹⁰⁾ „Stereochemie“ herausgegeben von K. FREUDENBERG, Leipzig, Verlag Deutke, 1933.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

Tabelle 1.

$\text{Drehung } [A] = \frac{[\alpha]}{n^2 + 2}$ von Diäthyltartrat in verschiedenen aromatischen Lösungsmitteln.

Lösung in	w	ε	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	Drehung $[A]$ für die Wellenlängen λ					
				6440 AE	6241 AE	5895 AE	5614 AE	5380 AE	5177 AE
1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$. .	3,180	18,00	0,85	8,3 ₂	8,8 ₇	9,3 ₁	11,0 ₁	11,9 ₆	12,8 ₁
2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. .	3,242	6,82	0,66	7,3 ₄	7,8 ₀	8,8 ₀	9,7 ₆	10,7 ₁	11,7 ₀
3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. .	3,195	35,20	0,92	6,8 ₇	7,4 ₁	8,3 ₉	9,2 ₄	10,1 ₄	11,0 ₁
4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. .	3,193	25,28	0,89	6,1 ₃	6,4 ₂	7,1 ₄	7,7 ₈	8,3 ₁	8,9 ₀
5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. .	3,186	5,69	0,61	2,4 ₂	2,5 ₉	2,8 ₁	2,9 ₁	2,9 ₇	2,9 ₈
6) C_6H_6 . . .	3,190	2,35	0,31	1,3 ₀	1,3 ₉	1,4 ₀	1,3 ₃	1,2 ₅	1,1 ₅
7) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. .	3,177	2,41	0,32	1,1 ₇	1,2 ₃	1,2 ₆	1,1 ₉	1,0 ₄	0,8 ₅
8) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$.	3,228	2,54	0,34	0,8 ₂	0,7 ₆	0,6 ₆	0,5 ₁	0,2 ₆	0,0 ₅
9) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$. .	3,126	4,38	0,53	0,5 ₀	0,5 ₁	0,4 ₄	0,2 ₉	0,0 ₄	-0,2 ₂
10) Tartrat . . .	—	4,53	0,54	1,7 ₃	1,7 ₇	1,8 ₄	1,8 ₄	1,8 ₀	1,7 ₆

$$[A] = \frac{[\alpha]}{n^2 + 2} \text{ in } [\text{grad gr}^{-1} \text{ cm}^2]$$

λ in [AE]

w = Volumkonzentration des Tartrates in $[\text{gr cm}^{-3}]$

ε = Dielektrizitätskonstanten der Lösungen

Tabelle 2.
Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

	w_3	G_3	ε	P_3	$\lambda = 6241$	$\lambda = 5895$	$\lambda = 5614$	$\lambda = 5275$
					[A]	[B]	[A]	[B]
0)	0,000	2,600		—	1,39	—	1,33	—
1)	9,475	2,591	4,01	278	2,18	8,27	2,40	11,26
2)	16,244	2,602	5,16	239	2,68	7,91	3,02	10,52
3)	20,782	2,598	6,00	222	3,01	7,77	3,50	10,43
4)	25,660	2,592	6,98	207	3,31	7,47	3,87	9,88
5)	34,790	2,597	8,86	182	3,79	6,89	4,46	9,00
6)	40,340	2,608	10,15	169	—	—	—	—
7)	50,550	2,601	12,65	150	4,60	6,35	5,63	8,49
8)	82,071	2,593	21,98	116	6,03	5,65	7,46	7,47
9)	120,26	2,601	35,10	96	7,67	5,32	9,63	6,96

w_3 = Anzahl gr Nitrobenzol in 100 cm³ Lösung

G = Anzahl gr Diäthyltartrat in 100 cm³ Lösung

P_3 = Molekularpolarisation von Nitrobenzol in den verschiedenen Lösungen in [cm³]

$$[B] - \frac{[A] - [A_0]}{w_3} \cdot 100 \text{ in } [\text{grad} \cdot \text{gr}^{-2} \text{cm}^5].$$

Tabelle 3.

Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen.

	w_3	w'_3	G	ε	P_3	$\lambda = 6241$		$\lambda = 5895$		$\lambda = 5614$		$\lambda = 5380$		$\lambda = 5177$	
						[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]
1)	24,058	0	2,121	6,55	—	2,56	—	2,78	—	2,90	—	3,17	—	3,26	—
2)	26,604	2,546	2,137	7,10	220	2,92	10,70	3,29	13,10	3,44	14,20	3,69	14,70	3,71	17,80
3)	30,382	6,324	2,124	8,04	208	3,14	9,20	3,45	10,50	3,64	11,70	3,98	11,95	4,27	16,00
4)	40,977	16,919	2,123	10,56	179	3,95	8,20	4,47	9,40	4,93	10,41	5,12	11,50	5,60	13,20
5)	61,443	37,385	2,133	16,66	143	5,14	6,91	5,79	7,93	6,36	9,09	6,93	9,72	7,36	10,92
6)	70,048	45,990	2,113	19,50	132	5,47	6,38	6,08	7,39	6,75	8,37	7,40	9,22	7,95	10,26
7)	80,345	56,287	2,120	23,05	119	5,93	6,00	6,68	6,92	7,27	7,77	7,95	8,48	8,60	9,49
8)	93,737	69,679	2,118	29,43	108	6,46	5,60	7,22	6,37	8,05	7,39	8,74	8,00	9,56	8,74
9)	120,26	96,20	2,121	35,06	96	7,71	5,35	8,72	6,17	9,63	7,00	10,50	7,62	11,40	8,46

$$w'_3 = w_3 - 24,05 \text{ gr}$$

$$[B] = \frac{[A] - [A_0]'}{w_3'} \cdot 100$$

Tabelle 4.

Diäthyltartrat in Pyridin-Benzol-Mischungen.

w_3	w'_3	G	ε	P_3	$\lambda = 6241$		$\lambda = 5895$		$\lambda = 5614$		$\lambda = 5380$		$\lambda = 5177$		$\lambda = 4358$		$\lambda = 4047$		$\lambda = 3650$	
					[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]
1) 0	—	3,127	2,41	—	1,39	—	1,34	—	1,20	—	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2) 7,493	0	3,123	3,08	133	1,25	—	1,26	—	0,78	—	0,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3) 17,198	9,705	3,135	4,03	118,5	2,84	16,4	3,19	20,9	3,31	22,5	3,23	25,3	3,51	28,3	1,77	38,9	0,36	48,4	—3,98	52,5
4) 26,390	18,896	3,141	4,96	106,3	4,20	15,6	4,72	18,8	4,83	19,6	5,14	21,9	5,41	24,6	4,93	36,7	4,04	44,3	0,85	52,6
5) 42,588	35,095	3,128	7,11	94,4	6,23	14,2	6,96	16,5	7,42	17,9	7,88	20,3	8,39	21,7	9,01	31,4	9,29	38,9	7,89	48,3
6) 63,099	55,606	3,139	9,24	79,1	7,81	11,8	8,62	13,4	9,42	14,9	10,05	16,6	10,65	17,8	13,26	27,6	15,03	34,8	14,54	42,5
7) 74,622	67,129	3,146	10,87	73,3	8,49	10,7	9,35	12,2	10,19	13,5	10,92	15,1	11,48	15,9	15,17	25,5	17,02	31,8	17,75	39,9
8) 85,888	78,395	3,136	12,85	66,6	8,98	9,8	9,87	11,1	10,83	12,4	11,61	13,8	12,27	14,7	16,83	24,1	18,44	29,1	20,08	37,1
9) 98,860	92,507	3,142	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
					60,5	9,43	8,8	10,35	9,9	11,46	11,2	12,21	12,4	12,96	13,2	17,52	20,9	19,22	26,5	21,30

$$w'_3 = w_3 - 17,198 \text{ gr} \quad [B] = \frac{[A] - [A_0]'}{w'_3} \cdot 100$$

Tabelle 5.

Mittlere Fehler der Drehwinkel für $\lambda = 6300 \text{ AE} - 5000 \text{ AE}$	$\pm 0,01^\circ$			
Mittlere Fehler der Drehwinkel für $\lambda = 4300 \text{ AE} - 3600 \text{ AE}$	$\pm 0,02^\circ$			
Mittlere Fehler der Dielektrizitätskonstanten für $\varepsilon = 2$	$\pm 0,01$			
Mittlere Fehler der Dielektrizitätskonstanten für $\varepsilon = 35$	$\pm 0,08$			
Daraus folgt für die Punkte von:				
Fig. 3. Diäthyltartrat in verschiedenen Lösungsmitteln				
$[A] = f\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)$				
Fig. 8. Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen				
$\frac{[A] - [A_0]}{w_3} = f(P_3)$ Lösung 1) bis 9)				
Fig. 10. Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen				
$\frac{[A] - [A_0]'}{w_3} = f(P_3)$ Lösung 2) bis 8)				
Fig. 13. Diäthyltartrat in Benzol-Pyridin-Mischungen				
$\frac{[A] - [A_0]'}{w_3} = f(P_3)$ Lösung 3) bis 9)				
für $\lambda = 6300 \text{ AE}$ bis $\lambda = 5000 \text{ AE}$				
für $\lambda = 4300 \text{ AE}$ bis $\lambda = 3600 \text{ AE}$				

Mittlerer Fehler der Ordinaten	Mittlerer Fehler der Abszissen
$\pm 0,04^\circ$ grad gr ⁻¹ cm ²	$\pm 0,01$ —
$\pm 0,4$ bis $\pm 0,03$ grad gr ⁻² cm ⁵	$\pm 8,5$ bis $\pm 0,4$ cm ³
$\pm 0,63$ bis $\pm 0,04$ grad gr ⁻² cm ⁵	$\pm 4,5$ bis $\pm 0,4$ cm ³
$\pm 0,93$ bis $\pm 0,16$ $\pm 1,88$ bis $\pm 0,32$ grad gr ⁻² cm ⁵	$\pm 2,4$ bis $\pm 0,5$ cm ³

Elektrische Messung kleiner atmosphärischer Druckschwankungen

von Leonhard Saxer.

(10. IX. 1945.)

Einleitung. Die vorliegende Arbeit ist hervorgegangen aus Diskussionen über unangeklärte Klimawirkungen der Atmosphäre. Es wird von verschiedenen Seiten angenommen, dass in der Atmosphäre noch unbekannte Wirkfaktoren vorhanden sind. In dieser Richtung haben z. B. F. DESSAUER und seine Mitarbeiter in zwölfjährigen Studien die biologischen Wirkungen der Luftionen untersucht¹⁾. Als weiterer Beitrag zu diesen Forschungen wurde in der vorliegenden, in den Jahren 1942—1945 durchgeführten Arbeit, die Frage aufgegriffen, ob in der Atmosphäre kleine, rasche Luftdruckschwankungen auftreten.

Schon früher wurden von W. Schmidt bei gewissen Wetterlagen relativ kurzzeitige Luftdruckschwankungen mit Perioden von einer bis mehreren Minuten, sog. Schmidt'sche Wellen festgestellt²⁾. Vor etwa 10 Jahren haben W. STORM und VAN LEEUWEN, JOH. BOOIJ, H. ISRAEL und J. VAN NIEKERK in einer gemeinschaftlichen Arbeit „Studien über die physiologische Wirkung des Föhns“³⁾ die Frage untersucht, ob rasche Luftdruckschwankungen die Ursache der menschlichen Föhnempfindlichkeit seien, ohne aber zu einem positiven Ergebnis zu kommen. Die zuletzt genannten Autoren legten ihren Untersuchungen folgende Einteilung der Luftdruckschwankungen zugrunde:

1. Langperiodische Schwankungen mit Perioden grösser als eine Minute (Schmidt'sche Wellen).

2. Mittelperiodische Schwankungen mit Perioden zwischen einer Sekunde und einer Minute.

3. Kurzperiodische Schwankungen mit Perioden kleiner als 1 Sekunde bis an die untere Hörbarkeitsgrenze heran.

Für diese Einteilung waren messtechnische Gründe massgebend, weil die genannten Autoren für jeden dieser Bereiche einen anders konstruierten Apparat verwendeten. Wenn auch die drei verwendeten Anordnungen im Prinzip ähnlich sind, so wäre es doch vom messtechnischen Standpunkt aus wünschenswert (einfacherer Betrieb, nur eine Eichung, konstante Empfindlichkeit, gleiche Trägheit des Registriersystems usw.), alle Luftdruckschwankungen im ganzen den Meteorologen und Physiologen interessierenden Periodenbereich, d. h. von der unteren Hörbarkeitsgrenze an bis zu Perioden von 20 Minuten und mehr, mit dem gleichen Gerät zu registrieren.

Aufbau, Durchrechnung und Untersuchung über die praktische Verwendbarkeit eines solchen Gerätes von hoher Empfindlichkeit waren die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

A. Messmethode und Messapparatur.

Das Prinzip der Aufzeichnung von Luftdruckschwankungen beruht gewöhnlich darauf, dass die Volumänderungen eines abgeschlossenen Raumes, die den Änderungen des Aussendruckes proportional sind, durch irgendeine Vorrichtung, die auf Volumänderungen anspricht — Manometer, Membran, Flamme, Kondensator oder ähnliches — aufgezeichnet werden. Da von dem zu konstruierenden Gerät grosse Empfindlichkeit und eine Eigenfrequenz verlangt wurden, die oberhalb der höchsten zu messenden Frequenz liegt, wurde eine dem Kondensatormikrophon ähnliche Anordnung benützt.

1. Die druckempfindliche Dose.

a) Konstruktion.

Die Fig. 1 zeigt die verwendete Druckdose im Schnitt. Sie besteht aus einem Messingzylinder *z*, der oben mit einer etwa $\frac{1}{100}$ mm dicken Zinnmembran *m* verschlossen ist. Diese Membran gleitet auf dem polierten Rand des Zylinders und wird durch das

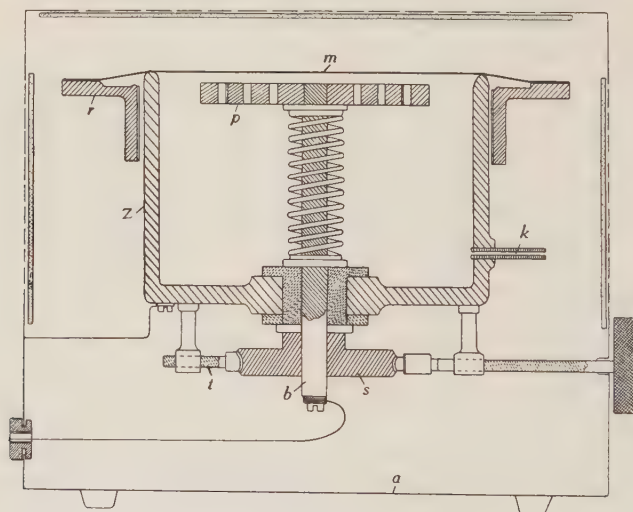


Fig. 1.

Gewicht eines Metallringes *r*, auf dessen Rand sie festgeklebt ist, gespannt. Dadurch erreicht man eine von Temperatureinflüssen und elastischen Nachwirkungen unabhängige Spannung der Membran. Durch den Boden der Dose ist der Bolzen *b* isoliert durchgeführt, der am oberen Ende eine runde durchlöchernte Platte *p* trägt. Bolzen und Platte werden durch eine starke Feder nach oben ge-

drückt und von einem über eine isolierte Achse t regulierbaren Schneckentrieb s in einer bestimmten Lage festgehalten. Das Ganze ist in einen durchlöcherten Metallkasten a eingebaut, der als elektrische Abschirmung dient und, da er an der Innenseite mit einer dünnen Schicht Filz ausgekleidet ist, auch Schutz gegen Luftströmungen bietet. Die Platte p einerseits, Zylinder und Membran, die auf Erdpotential liegen, anderseits bilden zusammen die variable Kapazität. Ändert sich der äussere Luftdruck, so ändert sich auch der Abstand zwischen Membran und Platte und damit auch die Kapazität des Systems. Um die langsamen Schwankungen (Tagesgang des Barometers, barometrische Änderungen) und ferner Temperaturschwankungen von der Registrierung fernzuhalten, wird eine Kapillare k von geeigneten Dimensionen als Verbindung zwischen Aussen- und Innenraum eingesetzt. Durch diese Kapillare wird die von der Druckdose angezeigte Luftdruckschwankung frequenzabhängig, derart, dass sehr langsame Schwankungen überhaupt nicht, sehr schnelle aber praktisch ungeschwächt zur Registrierung gelangen. Diese Frequenzabhängigkeit soll im nächsten Abschnitt genauer untersucht werden.

b) Theorie der Druckdose.

Wenn zwischen Aussen- und Innenraum der Dose eine Druckdifferenz, z. B. ein äusserer Überdruck existiert, so bewirkt das eine Durchbiegung der Membran und damit eine Veränderung des Dosenvolumens, ferner durch das Einstürmen von Aussenluft durch die Verbindungskapillare auch eine Änderung der in der Dose enthaltenen Gasmenge. Diese beiden Änderungen sind über die ideale Gasgleichung miteinander verbunden.

I. Die Volumänderung durch die Membrandurchbiegung.

Bezeichnungen: P = Aussendruck
 p = Innendruck
 a = Radius der Dose
 H = Höhe der Dose
 h = Biegunspfeil der Membran
 $V_0 = a^2\pi H$ = Dosenvolumen

Durch den äusseren Überdruck kommt eine Volumänderung $\Delta V = a^2\pi \cdot \frac{h}{2}$ zustande, wenn wir voraussetzen, dass die Membran bei der Durchbiegung die Form einer Kugelschale annimmt, was bei sehr kleinen Biegunspfeilen mit hinreichender Genauigkeit erfüllt ist. Weiter wollen wir noch die Proportionalität zwischen Biegunspfeil und Druckdifferenz voraussetzen, also

$$h = -c(P - p)$$

wobei c eine Konstante ist, und die Höhe h nach oben positiv gezählt werde.

Das momentane Volumen V der Dose ist dann die Summe aus V_0 und ΔV :

$$V = V_0 + \Delta V = \pi a^2 \left[H - \frac{c}{2} \cdot (P - p) \right] \quad (1)$$

und

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{\pi a^2}{2} c (P - p) \quad (1) \cdot \text{die Volumänderung.}$$

Der Punkt bedeutet die Ableitung nach der Zeit.

II. Änderung der Gasmenge durch die Kapillare.

Nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille, das für laminäre Strömung in stationärem Zustand gilt, — Bedingungen, die in unserem Fall nur bei hinreichend langsamen Schwankungen von $P(t)$ erfüllt sind — ist

$$\frac{dv}{dt} = \frac{r^4 \pi}{8 \eta l} (P - p)$$

und damit die Gaszunahme in der Dose

$$\frac{dg}{dt} = \varrho \frac{dv}{dt} = \frac{\pi r^4 \varrho (P - p)}{8 \eta l} \quad (2)$$

worin bedeuten:

r = Radius der Kapillare

l = Länge der Kapillare

η = Koeffizient der inneren Reibung der Luft

ϱ = Dichte der Luft

g = Masse der in der Dose enthaltenen Luft in Gramm

v = Volumen der durch die Kapillare strömenden Luft.

III. Zusammenhang der beiden Änderungen.

Differenziert man die Gleichung für ideale Gase $pV = g \frac{RT}{M}$

R = universelle Gaskonstante

T = absolute Temperatur

M = Molekulargewicht der Luft in Gramm

so erhält man

$$p \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt} = \frac{dg}{dt} \frac{RT}{M} \quad (3)$$

(1), (1)· und (2) in Gleichung (3) eingesetzt, liefern zusammen folgende Differentialgleichung:

$$-\frac{c}{2} a^2 (P - p) \cdot p + a^2 \left[H - \frac{c}{2} (P - p) \right] p \cdot = \frac{r^4 \varrho RT}{8 \eta l M} (P - p) \quad (4)$$

Setzt man noch $\frac{r^4}{8 \eta l a^2} = b$ und wendet die Gasgleichung auf den Innendruck p an $\varrho \frac{R \cdot T}{M} = p$ und formt um, so wird (4)

$$(P - p) \cdot p - \frac{2H}{c} p + (P - p) p = -\frac{2b}{c} (P - p) p \quad (5)$$

Durch Substitution der Druckdifferenz $P - p = x$ zwischen Innen- und Aussenraum der Dose bekommt man

$$x \cdot \left(2x - P - \frac{2H}{c} \right) + x \left(\frac{2b}{c} x - \frac{2b}{c} P - P \right) + \frac{2H}{c} P = 0. \quad (6)$$

Dabei ist $x \ll P$, da die Schwankungen bezogen auf den Mittelwert des Luftdruckes sehr klein sind. Daher können die in Gleichung (6) unterstrichenen Glieder vernachlässigt werden und man erhält

$$x \cdot \left(P + \frac{2H}{c} \right) + x \left(\frac{2b}{c} P + P \right) - \frac{2H}{c} P = 0. \quad (7)$$

Das ist die gesuchte Differentialgleichung für die Differenz zwischen Innen- und Aussendruck bei gegebenem äusserem Druckverlauf $P(t)$. Diese Gleichung ist um so besser erfüllt, je kleiner und langsamer die Druckschwankungen sind, weil dann der Strömungsvorgang in der Kapillare sich dem stationären Fall nähert, für den das Gesetz von Hagen-Poiseuille gilt. Deshalb lösen wir zunächst die Gleichung für den Fall eines konstanten äusseren Überdruckes und setzen $P(t) = \bar{P} + \Delta P$

\bar{P} = Mittelwert des äusseren Druckes

ΔP = äusserer Überdruck.

Da $\Delta P \ll \bar{P}$ ist, wird (7) zu

$$x \cdot \left(\bar{P} + \frac{2H}{c} \right) + x \frac{2b}{c} \bar{P} = 0 \quad (8)$$

mit der Lösung

$$x = x_0 e^{-\frac{2b\bar{P}}{Pc+2H} \cdot t}$$

oder wenn

$$k = \pi \frac{\bar{P}c + 2H}{\bar{P}b}$$

gesetzt wird

$$x = x_0 e^{-\frac{2\pi}{k} \cdot t} \quad (9)$$

Die Druckdifferenz zwischen Innen- und Aussenraum der Dose

gleichet sich also nach einer Exponentialfunktion aus. Nach $\frac{k}{2\pi}$ Sekunden ist die anfängliche Druckdifferenz x_0 auf den e -ten Teil abgesunken. Die Konstante k , die von den Dimensionen der Kapillare und der Druckdose und von den elastischen Eigenschaften der Membran abhängt, kann, wie im Abschnitt Eichung gezeigt wird, experimentell bestimmt werden.

Handelt es sich um sinusförmige äussere Druckschwankungen, so können wir versuchen, durch Einsetzen von $P(t) = \bar{P} + P_0 e^{i\omega t}$ in Gleichung (7) eine Näherungslösung für die Druckdifferenz x zu bekommen. Aus Gleichung (7) wird dann

$$x \cdot \left(\bar{P} + P_0 e^{i\omega t} + \frac{2H}{c} \right) + x \left(\frac{2b}{c} (\bar{P} + P_0 e^{i\omega t}) + i\omega P_0 e^{i\omega t} \right) - \frac{2H}{c} i\omega P_0 e^{i\omega t} = 0$$

darin können wir \bar{P}_0 gegen P und $i\omega P_0$ gegen $\frac{2b}{c} \bar{P}$ vernachlässigen, weil wir uns auf kleine und relativ langsame Druckschwankungen beschränken und der Faktor $\frac{2b}{c}$, wie sich aus einer Überschlagsrechnung ergibt, die gleiche Grössenordnung wie ω hat. Dann bleibt als Differentialgleichung für die Druckdifferenz x der Ausdruck

$$x \cdot \left(\bar{P} + \frac{2H}{c} \right) + x \frac{2b}{c} \bar{P} - \frac{2H}{c} i\omega P_0 e^{i\omega t} = 0. \quad (10)$$

Ansatz: $x = A e^{i\omega t}$

$$A [(\bar{P}c + 2H)i\omega + 2b\bar{P}] = 2HP_0 i\omega$$

oder

$$A \cdot B e^{-i\varphi} = 2HP_0 \omega$$

mit

$$B = \sqrt{(\bar{P}c + 2H)^2 \omega^2 + (2b\bar{P})^2} \quad \text{tg } \varphi = \frac{2b\bar{P}}{(\bar{P}c + 2H)\omega}$$

Setzen wir noch wie bei der homogenen Gleichung $k = \pi \frac{\bar{P}c + 2H}{b\bar{P}}$

und ferner $L = \frac{2H}{\bar{P}c + 2H}$, so wird die Lösung von (10)

$$\boxed{x = \frac{LP_0}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{kv}\right)^2}} e^{i(\omega t + \varphi)}} \quad (11)$$

mit $\text{tg } \varphi = \frac{1}{kv}$. Gleichung (11) enthält im Faktor $\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{kv}\right)^2}}$ die Ab-

hängigkeit des Differenzdruckes x von der Frequenz der äusseren Luftdruckschwankung. Darnach hat die Amplitude der Druckdifferenz für grosse Werte von v praktisch den konstanten Wert LP_0 , während sie nach kleinen v -Werten hin gegen Null abfällt.

Die Druckdifferenz x hat gegenüber $P(t)$ eine Phasenverschiebung φ , die durch die Konstante k und die Frequenz ν bestimmt ist.

Wie weit, d. h. bis zu welchen Frequenzen diese Näherungslösung für sinusförmige Druckschwankungen zulässig ist, muss durch das Experiment entschieden werden (Abschnitt Eichung).

2. Der Messoszillator.

Zum Messen und Registrieren kleiner Kapazitätsänderungen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung. S. REISCH hat darüber eine ausführliche Zusammenstellung gegeben⁴⁾. Die in dieser Arbeit angeführten Verfahren verlangen aber einen ziemlichen Aufwand an Apparaten und sind für den Dauerbetrieb weniger brauchbar. Geeigneter für unsern Zweck schien eine von W. FRICKE angegebene Schaltung, die sich durch Einfachheit und relativ gute Stabilität auszeichnet⁵⁾.

In diesem Verfahren wird die Oszillatorschaltung von Huth-Kühn verwendet. Theorien zu dieser Sendeschaltung sind von BARKHAUSEN⁶⁾ und von RUKOP und L. HAUSSE⁷⁾ entwickelt worden.

a) Das Messprinzip.

Fig. 2 zeigt die Prinzipschaltung. Sie besteht aus zwei Parallelschwingkreisen, die über die innere Röhrenkapazität C_k miteinander gekoppelt sind.

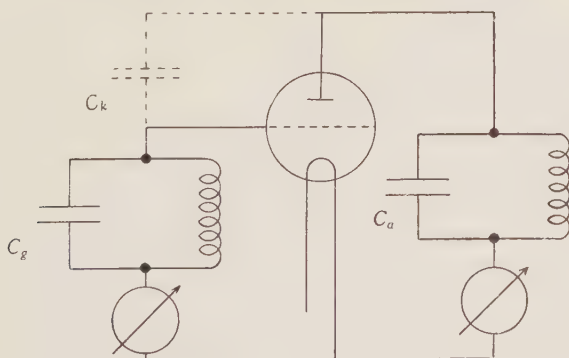


Fig. 2.
Prinzipschaltung.

Bezeichnungen:

- C_a = Kapazität des Anodenschwingkreises
- d_a = Dämpfung des Anodenschwingkreises
- C_g = Kapazität des Gitterschwingkreises
- d_g = Dämpfung des Gitterschwingkreises

C_k – Kopplungskapazität gebildet durch die Röhrenkapazität und die Kapazität der Zuleitungen

ω = die sich erregende Kreisfrequenz

v – Verstimmung, d. h. Differenz zwischen Anodenkreisfrequenz und Gitterkreisfrequenz.

Die hier nicht angeführte Rechnung ergibt mit einigen für den vorliegenden Fall zulässigen Vernachlässigungen die Schwingungsbedingung

$$\frac{1}{S} \leq \frac{\omega C_k}{2 C_a C_g (d_a + d_g) \sqrt{v^2 + 4 d_a d_g}} \quad (1)$$

Die rechte Seite der Gleichung (1) bezeichnen wir mit R = Rückkopplung. Ist für eine gegebene Verstimmung v $R = \frac{1}{S}$, so schwingt eine bestehende Wechselspannung mit konstanter Amplitude weiter, der Schwingungszustand ist stationär.

Wählen wir nun v etwas kleiner, so dass $R > \frac{1}{S}$ wird, so wachsen beliebig kleine Schwingungen exponentiell an, die Kennlinie der Röhre wird stärker ausgesteuert, so dass die mittlere Steilheit sich ändert, bei Röhren mit Sättigung kleiner wird. Dazu kommt noch die Wirkung des bei wachsenden Schwingungen grösser werdenden Gitterstromes, der eine zusätzliche Dämpfung im Gitterkreis hervorruft, also R verkleinert. Beide Wirkungen haben zur Folge, dass die Schwingungen nicht unbegrenzt anwachsen, sondern sich bei einer bestimmten Amplitude ein stationärer Zustand einstellt, wo das Gleichheitszeichen in (1) wieder gilt.

Verstimmen wir die beiden Kreise so stark, dass $R < \frac{1}{S}$, so ist keine Selbsterregung mehr möglich.

Zusammenfassend können wir sagen: solange $R \geq \frac{1}{S}$ ist, gehört zu jeder Verstimmung v eine bestimmte Schwingungsamplitude und damit auch ein bestimmter Gitterstrom. Die Grösse des Bereiches, in welchem das System schwingt, hängt, wie man aus (1) sieht, bei gegebener mittlerer Steilheit der Röhre von den Dämpfungen der beiden Schwingkreise und vom Verhältnis der Gitteranodenkapazität zu den beiden Schwingkreiskapazitäten ab. Wählt man das Verhältnis $\frac{C_k}{C_a C_g}$ sehr klein, so ist Selbsterregung nur noch für kleine Werte von v und bei hinreichend kleiner Dämpfung der beiden Schwingkreise möglich. Innerhalb dieses engen Schwingungsbereiches treten nun bei kleinen Änderungen von v grosse Änderungen der Rückkopplung R auf. Diese Eigenschaft lässt sich zur Messung kleiner Kapazitätsänderungen verwenden. Legen wir un-

sen Messkondensator z. B. in den Anodenschwingkreis und halten die Grössen des Gitterkreises fest, so hat eine geringe Änderung ΔC_a des Messkondensators ein Δv und damit eine bedeutende Änderung von R und der entstehenden Schwingamplitude zur Folge.

b) Aufbau und Betrieb.

Fig. 3 zeigt die vollständige Schaltung des Messoszillators. Um eine möglichst grosse Empfindlichkeit zu erreichen, muss nach den

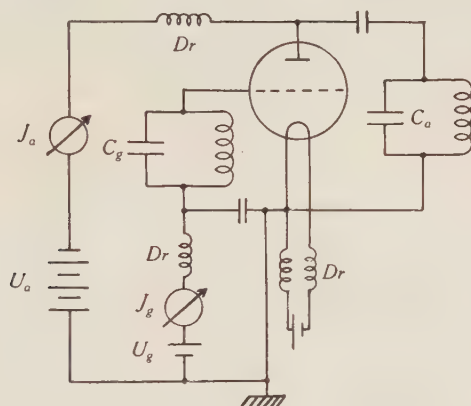


Fig. 3.

Überlegungen des letzten Abschnittes das Verhältnis $\frac{C_k}{C_a C_g}$ klein sein. Es wurden im vorliegenden Fall für C_g ein Luftkondensator von ca. 700 cm und für C_a der Druckkondensator, der ebenfalls ein Luftkondensator von ungefähr gleicher Kapazität ist, gewählt. Bei einer Gitteranodenkapazität der Röhre von ca. 3 cm erhält dann das Verhältnis $\frac{C_k}{C_g C_a}$ den Wert $6 \cdot 10^{-6}$. Die Induktivitäten der beiden Kreise bestehen zur Erreichung kleiner Dämpfungen aus freitragenden Spulen von 10—15 Windungen. Um eine äussere Rückkopplung, die die Empfindlichkeit beträchtlich herabsetzen würde, zu vermeiden, wurde der Gitterkreis einzeln abgeschirmt. Das Ganze wurde in einen Metallkasten eingebaut und durch Einbau von Drosseln die Hochfrequenz von den Aussenkabeln zu Netzanschlussgerät, Heizbatterie und Messinstrument ferngehalten. Besondere Sorgfalt erfordert die Wahl der Röhre. Wie bereits erwähnt wurde, soll die mittlere Steilheit der Röhre mit wachsender Aussteuerung langsam abnehmen, damit sich für jeden Wert der Rückkopplung innerhalb des Bereiches, wo Selbst-

erregung stattfindet, eine bestimmte, von der Grösse der Rückkopplung abhängige Schwingamplitude und damit ein bestimmter Gitter- und Anodenstrom einstellen. Röhren mit raumladungsähnlicher Kennlinie ohne Sättigung eignen sich also nicht gut, da mittlere Steilheit bei diesen Röhren schon von einer kleinen Aussteuerung an dauernd zunimmt, und sich daher bei einem gewissen Wert der Rückkopplung sofort die maximale Amplitude erregt, die auch bei weiterer Verstimmung bestehen bleibt, d. h. auf kleine Kapazitätsänderungen praktisch kaum mehr reagiert. Für diesen Zweck kamen daher ältere Röhrentypen mit Sättigung und direkter

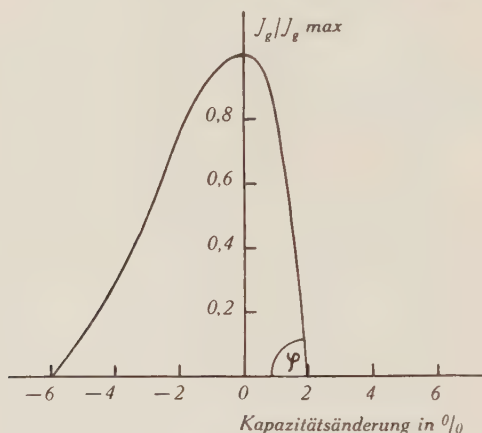


Fig. 4.

Heizung in Frage. Es wurden folgende Typen ausprobiert: Telefunken Re 034, Re 074, Re 084, Re 134, Valvo W 406, Tungram HR 406, L 414. Von diesen ergaben Telefunken Re 034 sowie die Korrespondenztypen W 406 und HR 406 von Valvo und Tungram die besten Empfindlichkeiten. Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit des Gitterstroms von der prozentualen Kapazitätsänderung im Anodenkreis. Man sieht, dass die rechte Seite der Kurve fast bis zum Maximum linear ansteigt und eine beträchtliche Steilheit besitzt ($\text{tg } \varphi = 80$). Zur Erreichung dieser Empfindlichkeit ist notwendig, dass man das Gitter der Röhre so weit als möglich negativ vorspannt, ohne dass aber schon harter Schwingungseinsatz eintritt. Ähnliche Kurven wie Fig. 4 ergibt bei geeigneter Wahl der Betriebsspannungen die Abhängigkeit des Anodengleichstroms von der Verstimmung, die Steilheit ist annähernd dieselbe. Da aber der Anodenstrom beträchtlich grösser als der Gitterstrom ist, eignet er sich ohne weitere Verstärkung zum Betriebe eines Registrierinstru-

mentes, z. B. einer empfindlichen Oszillographenmeßschleife. Anoden- und Gitterspannung werden einem stabilisierten Netzanschlussgerät, die Heizspannung einem Akkumulator entnommen. Fig. 5 zeigt eine schematische Darstellung der Messapparatur.

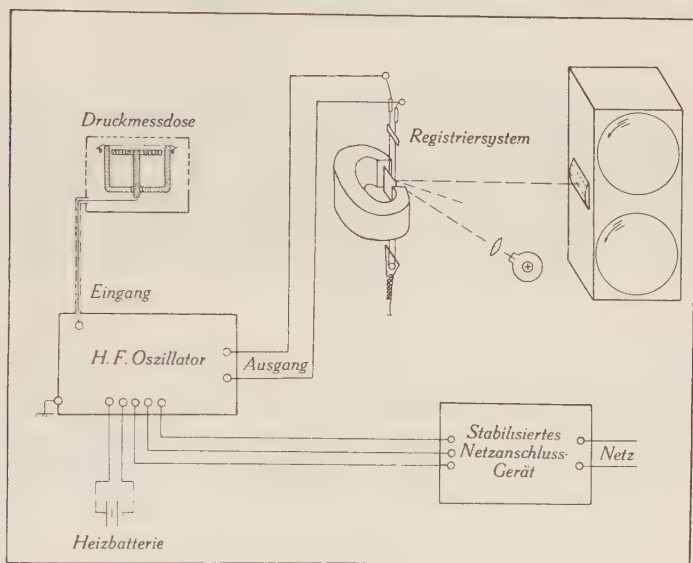


Fig. 5.

B. Eichung der Druckdose.

Die Eichung der Apparatur erfolgte in der Weise, dass die Druckdose unter eine geschlossene Glasglocke gebracht wurde, in welcher durch eine kleine Kolbenpumpe sinusförmige Druckschwankungen von bekannter Amplitude und Frequenz erzeugt wurden. In Fig. 6 ist die Eichanordnung schematisch dargestellt; der Hub des Kolbens wird durch einen vorstellbaren Exzenter eingestellt und an dem graduierten Glaszylinder abgelesen. Um bei der hohen Empfindlichkeit der Apparatur nicht zu kleine Hubhöhen und infolgedessen grosse Messfehler zu bekommen, wurde zwischen Pumpe und Glasglocke ein Ausgleichsgefäß von 60 Liter Inhalt eingeschaltet. Gleichzeitig wurden damit die Erschütterungen vom Antriebsaggregat, dessen Tourenzahl im Verhältnis von 1 : 200 regulierbar ist, von der Druckdose ferngehalten. Aus dem Hub Δv des Kolbens und dem Volumen v von Glasglocke und Ausgleichsgefäß berechnet sich die Druckamplitude P_0 nach der Gleichung $P = \frac{\Delta v}{2v} \bar{P}$, wo \bar{P} den in der Glasglocke herrschenden Ruhedruck

bedeutet. Hält man die Frequenz der Pumpe konstant und verändert den Hub, so registriert man die Abhängigkeit des Ausschlages von der äusseren Druckamplitude. Fig. 7 zeigt die Messergebnisse

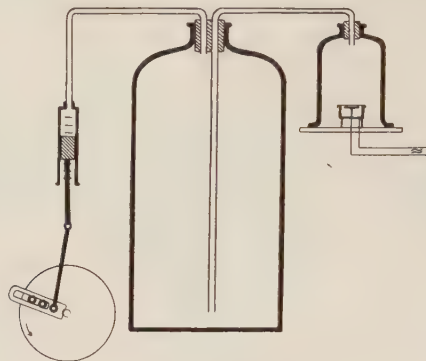


Fig. 6.

für zwei verschiedene Frequenzen; die Eichkurven sind Geraden, deren Richtungskoeffizient von der Frequenz abhängt. Die Druckaufzeichnung ist also linear, und damit ist die früher gemachte

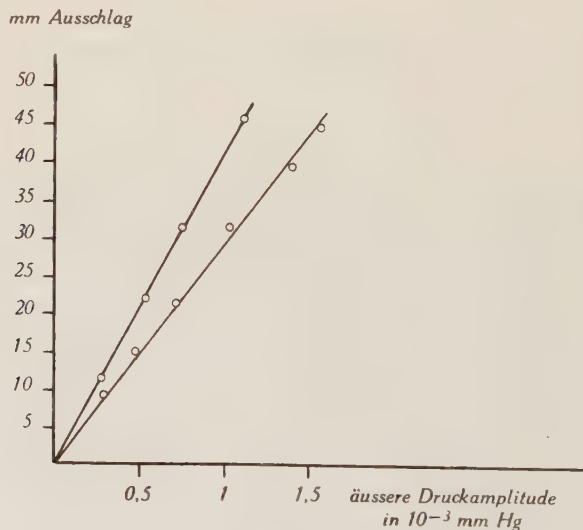


Fig. 7.

Annahme, die Durchbiegung der Membran sei proportional zur Differenz zwischen Innen- und Aussendruck der Druckdose, hinreichend gerechtfertigt.

Zur Prüfung der in Abschnitt A, 1 b) entwickelten Theorie über die Wirkung der Ausgleichskapillare auf die Aufzeichnung von Luftdruckschwankungen mit verschiedenen Frequenzen, wird bei konstantem Pumpenhub die Tourenzahl des Antriebsmotors stufenweise verändert. Die dabei registrierten Kurven sind in Fig. 8 stark verkleinert wiedergegeben (Maßstab 1 : 5).

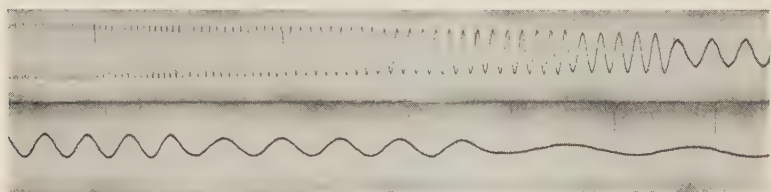


Fig. 8.

Die Auswertung erfolgt durch Bestimmung der Frequenz aus der Distanz der Zeitmarken und durch Ausmessen der zugehörigen Amplituden. Nach Gleichung (11), Abschnitt A, 1 b), ist die Differenz x zwischen Innen- und Aussendruck bei sinusförmigen äusseren Druckschwankungen gegeben durch

$$x = \frac{L P_0}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{k v}\right)^2}} e^{i(\omega t + \varphi)} = x_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (11)$$

worin

$$x_0 = \frac{L P_0}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{k v}\right)^2}}$$

die Amplitude der Differenz zwischen Innen- und Aussendruck ist.

Nach dem Vorhergehenden ist der Ausschlag A des Registrierinstrumentes bei konstanter Frequenz proportional zur äusseren Druckamplitude P_0 und damit auch proportional zu x_0 . Für zwei verschiedene Frequenzen v_1 und v_2 ergibt sich daher das Verhältnis der zugehörigen Registrierausschläge A_1 und A_2 für gleiche äussere Druckamplituden P_0 zu

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{x_{01}}{x_{02}} = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{k v_2}\right)^2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{k v_1}\right)^2}}$$

woraus der Wert

$$k = \sqrt{\frac{v_1^2 A_2^2 - A_1^2 v_2^2}{v_1^2 v_2^2 (A_1^2 - A_2^2)}}.$$

Die verschiedenen Wertepaare A_1, A_2 und ν_1, ν_2 werden den Kurven der Fig. 8 entnommen und damit ein Mittelwert für k berechnet.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Konstanten k , die viel schneller und mit weniger apparativem Aufwand zum Ziele führt, ergibt sich aus der Lösung (Gleichung (9), Abschn. A, 1 b) der homogenen Differentialgleichung.

Erzeugen wir in der Glasglocke durch rasches Einschieben des Kolbens in den Zylinder der Pumpe einen zeitlich konstanten Überdruck, so verläuft der Druckausgleich nach der Gleichung

$$x = x_0 e^{-\frac{2\pi}{k} \cdot t}$$

oder weil Ausschlag A und Druckdifferenz x einander proportional sind

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{2\pi}{k} \cdot t}.$$

Fig. 9 zeigt die registrierte Kurve.

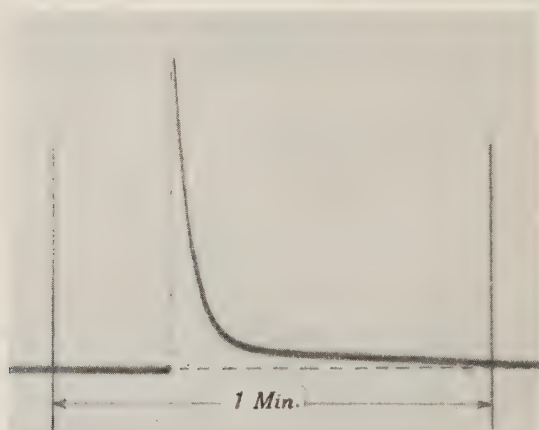


Fig. 9.

Zu zwei verschiedenen Zeiten t_1 und t_2 besteht also zwischen den zugehörigen Amplituden A_1 und A_2 die Beziehung

$$\frac{A_1}{A_2} = e^{-\frac{2\pi}{k} (t_1 - t_2)}$$

woraus sich der Wert von k ergibt:

$$k = \frac{2\pi(t_2 - t_1)}{\ln \frac{A_1}{A_2}}.$$

Die verschiedenen Wertepaare von A_1 , A_2 und t_1 , t_2 werden wiederum der Registrierung (Fig. 9) entnommen und damit ein Mittelwert für k gebildet. Innerhalb der Messgenauigkeit stimmen diese Werte von k mit den nach der ersten Methode berechneten überein, wie man aus Fig. 10 ersehen kann, wo die Kurve mit dem aus der Exponentialkurve bestimmten k -Wert berechnet wurde

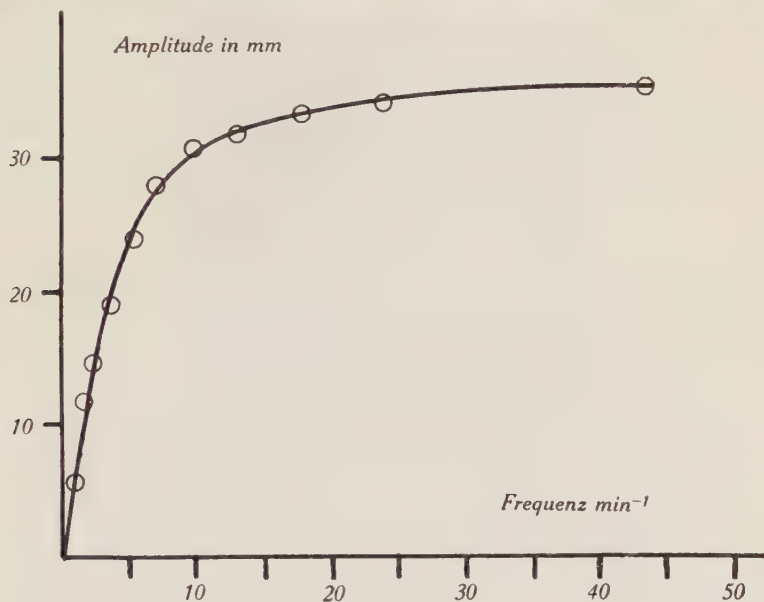


Fig. 10.

und nachträglich die nach der ersten Methode gemessenen Amplituden als Kreise eingezeichnet wurden.

Die quasistationäre Betrachtungsweise bei der Aufstellung der Differentialgleichung in Abschnitt A, 1 b), d. h. die Anwendung des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes auf Strömungsvorgänge mit sinusförmigem Druckverlauf ist also für die betrachteten Frequenzen (bis $\nu \approx 40 \text{ Min}^{-1}$) noch zulässig. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der gesamten Messapparatur wurde die Druckdose durch eine Glasglocke von der Aussenluft abgeschlossen, wobei sich bei nicht zu grossen Schwankungen der Raumtemperatur und guter Stabilisation der Speisespannungen über Stunden hinaus eine gerade Linie als Registrierkurve ergab. Grössere Temperaturschwankungen bewirken eine Nullpunktswanderung, bedingt einerseits durch Kapazitätsänderungen im Oszillator, anderseits durch den aus der Temperaturdifferenz resultierenden Druckunterschied zwischen Innen-

und Aussenraum der Messdose. Zur weiteren Kontrolle wurde gleichzeitig mit zwei voneinander unabhängigen Apparaten, die in Empfindlichkeit und Zeitkonstanten annähernd übereinstimmten auf den gleichen lichtempfindlichen Papierstreifen registriert. Dabei wurde der eine Apparat aus dem Netz, der andere mit Anodenapparat betrieben, so dass eine gegenseitige Beeinflussung ausge-

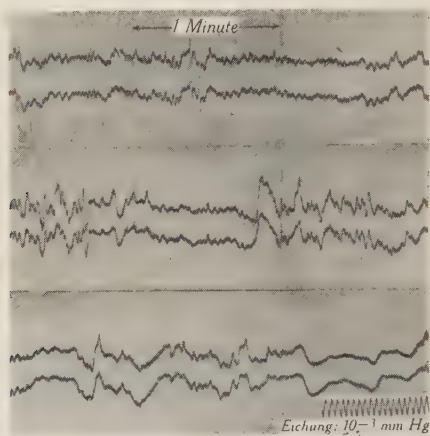


Fig. 11.

schlossen war. Die beiden gleichzeitig registrierten Kurven waren praktisch identisch, selbst wenn, wie im Fall der Fig. 11, die beiden Messapparaturen in voneinander getrennten Räumen aufgestellt waren, deren Volumen sich wie 1 : 4 verhalten.

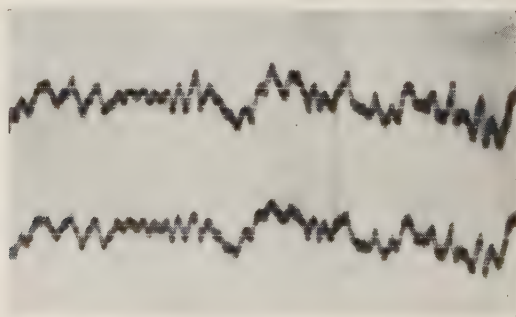


Fig. 12.

Fig. 12 ist eine Teilvergrößerung aus Fig. 11, die zeigt, dass die Übereinstimmung auch in den Einzelheiten noch besteht, womit die Zuverlässigkeit der Messmethode erwiesen ist.

C. Messergebnisse.

Die Durchführung von meteorologischen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Wetterlage und auftretenden Luftdruckschwankungen, also z. B. die Untersuchung der Frage, welche Arten von Luftdruckschwankungen bei Föhnlage oder bei einem Kaltluftseinbruch usw. auftreten, lag ausserhalb dem für diese Arbeit vorgesehenen Rahmen, da dazu das Beobachtungsmaterial mehrjähriger Dauerregistrierungen nötig wäre. Solche Untersuchungen werden mit der beschriebenen Apparatur und mit Leuchtgasvariographen im Physikalisch-Meteorologischen Observatorium *Davos-Platz* durchgeführt (Leiter Prof. Dr. W. MÖRIKOFER).

1. Ergebnisse.

Unsere Versuche beschränkten sich also auf relativ kurzzeitige Proberegistrierungen, die über die Verwendbarkeit der Apparatur in der praktischen Meteorologie Aufschluss geben sollten. Fig. 13

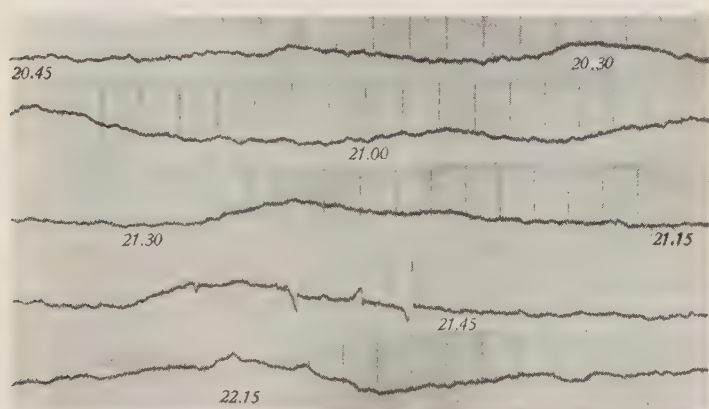


Fig. 13.

zeigt einen stark verkleinerten Ausschnitt aus einer $2\frac{1}{2}$ stündigen Registrierung bei windstillem Wetter mit Luftdruckschwankungen von ungefähr 10—15 Minuten, stellenweise auch solche von einer Minute Periodendauer (Zeitmarkenintervall 1 Minute). Kürzerperiodische Schwankungen mit Perioden von 30—1 Sekunden und weniger traten vorwiegend bei Wind auf, wie aus dem Registrierbeispiel der Fig. 11 und 12 hervorgeht, die bei schwachem Wind aufgenommen wurde. Ausser diesen aus der meteorologischen Literatur bekannten und von der jeweiligen Wetterlage abhängigen

Luftdruckschwankungen zeigten sich nun bei allen unsern Registrierungen, sofern die Apparatur genügend empfindlich eingestellt wurde, kleine Schwankungen mit Perioden, die zwischen 3 und 6 Sekunden und Amplituden, die zwischen $0,5 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg liegen. Diese Art von Luftdruckschwankungen ist infolge ihrer kleinen Amplituden in den Registrierungen nur dann auf den ersten Blick zu erkennen, wenn die Empfindlichkeit der Apparatur genügend hoch ist und keine andern durch Wind oder durch Störungen im Hause (z. B. häufiges Öffnen und Schliessen von Türen, Gehen von Personen usw.) verursachten kurzzeitigen Schwankungen mit grösseren Amplituden da sind. Einen kleinen Ausschnitt aus einer solchen mehrstündigen Registrierung, die bei äusserer Windstille und völliger Ruhe im Hause durchgeführt

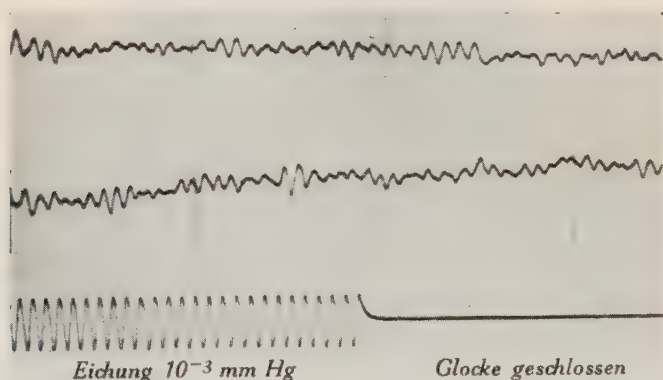


Fig. 14.

wurde, zeigt Fig. 14. Die druckempfindliche Dose befand sich dabei unter einer Glasglocke, die durch einen Hahn mit der Aussenluft in Verbindung stand. Dieser Hahn konnte zur Eichung und zur Kontrolle der Apparatur zeitweise geschlossen werden. In Fig. 14 sind auf den beiden oberen Streifen zwei Ausschnitte mit den genannten Luftdruckschwankungen und auf dem unteren eine Vergleichskurve mit bekannter Amplitude und Frequenz und die Kontrollregistrierung bei geschlossener Glocke im Maßstab 1 : 2 verkleinert wiedergegeben. Daraus ersieht man, dass es sich um Luftdruckschwankungen handelt, die etwa 10—15mal in der Minute auftreten (Zeitmarkenintervall = 1 Minute) mit Amplituden von einigen 10^{-4} mm Hg, die ungefähr alle Minuten schwebungsartig zu- und abnehmen. Wenn die Apparatur infolge von grösseren, durch das Wetter bedingten Schwankungen nicht so empfindlich

eingestellt werden kann, ohne dass der Lichtzeiger über den Rand des Registrierpapieres hinausgehen würde, so überlagern sich die kleinen Schwankungen den grossen, und die registrierte Kurve bekommt dadurch das gezähnte Aussehen der Fig. 13.

Da diese Art von Luftdruckschwankungen in der meteorologischen Literatur nirgends erwähnt ist, wurden über mehrere Monate hinaus kurzzeitige Proberegistrierungen durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass diese Schwankungen immer auftraten, wobei die Frequenz zwischen 9 und 17 pro Minute variieren kann, meistens aber bei 12 pro Minute liegt, während die maximalen Amplituden ziemlich starken Schwankungen unterworfen sind, ohne dass sich in dieser Zeit ein Zusammenhang mit der jeweils herrschenden Witterung herstellen liess; doch scheinen die maximalen Amplituden im Winter beträchtlich grösser als im Sommer zu sein.

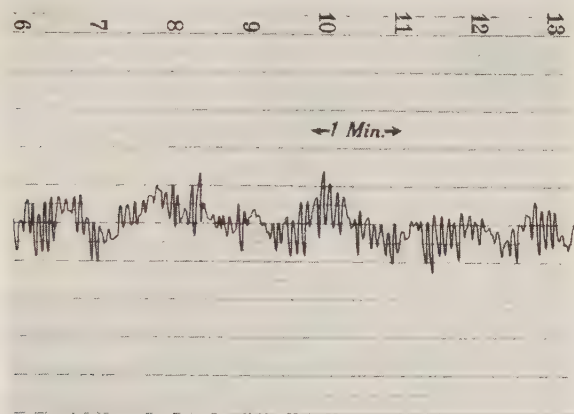


Fig. 15.

Zur Kontrolle wurden noch an einem windstillen Tag Kurven im Freien ausserhalb der Stadt Fribourg aufgenommen, die das gleiche Ergebnis zeigten; ebenso auch die bei der Aufstellung der Apparatur im Keller des Observatoriums in Davos-Platz durchgeführten Proberegistrierungen und weitere Messungen in Aarau. Da die photographische Registriermethode im Dauerbetrieb kostspielig und zeitraubend ist, wurde versucht, unter Zwischenschaltung eines zweistufigen Gleichstromverstärkers einen Tintenschreiber als Registrierinstrument zu verwenden. Fig. 15 und 16 zeigen zwei Kurven, die so erhalten wurden, dass die Anodenstromschwankungen des Oszillators durch einen Gleichstromverstärker von 25 mA/Volt

Steilheit verstärkt und dann von einem Tintenschreiber mit Synchronmotor registriert wurden (Papiervorschub 2 cm pro Minute). Die kleinen Schwankungen mit einer Frequenz von ca. 12 pro Minute treten ganz besonders deutlich in Fig. 15 hervor, während sie in Fig. 16 grösseren Luftdruckschwankungen von ca. 2—3 Minuten

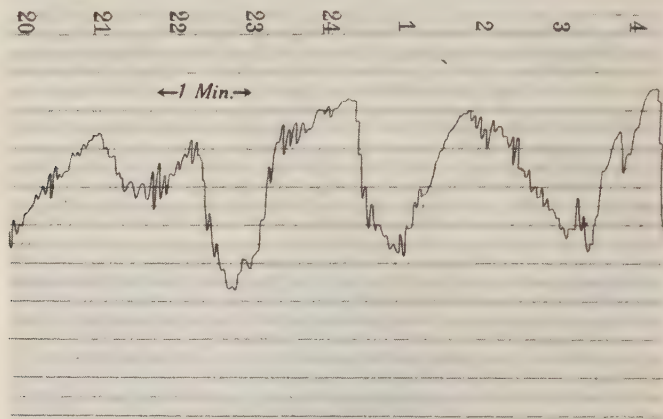


Fig. 16.

Periodendauer überlagert sind; bei beiden Beispielen erkennt man wieder leicht den schwebungsartigen Charakter dieser kleinen Schwankungen. Diese Methode der direkten Registrierung mit einem Tintenschreiber von kleiner Trägheit und dünnflüssiger Registriertinte gibt die Schwankungen bis zu Frequenzen von etwa 20 pro Minute noch amplitudengetreu wieder, so dass sie sich noch gut für die Untersuchung der beschriebenen Luftdruckschwankungen von ca. 12 pro Minute eignet.

2. Diskussion der kurzperiodischen Luftdruckschwankungen.

Zu dieser im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen merkwürdigen Art von kurzperiodischen Luftdruckschwankungen, die, anscheinend unabhängig von meteorologischen Einflüssen, beständig in der Atmosphäre vorhanden sind, gibt es in der Geophysik eine auffallend ähnliche Erscheinung, die den Namen mikroseismische Unruhe trägt. Der Geophysiker C. MAINKA⁸⁾ beschreibt diese Erscheinung folgendermassen: „In den Aufzeichnungen der Seismographen jeder Erdbebenwarte fallen zunächst die regelmässigen aufeinanderfolgenden Wellen von 4—6 sec Periode auf, denen

Bodenbewegungen von 1—5 Mikrons durchschnittlicher Amplitudengrösse zukommen. Oft wird der gleichmässige Charakter dieser Wellenfolgen durch das Auftreten von *Schwebungen* gestört. Derartige sinusartige Wellenzüge, deren Ursachen meteorologische Vorgänge und deren Folgeerscheinungen z. B. Anprallen von Brandungswellen an felsigen Steilküsten sind, nennt der Seismologe *mikroseismische Unruhe*.“ Einen Ausschnitt aus einer Registrierung



Fig. 17.

dieser mikroseismischen Unruhe oder seismischen Bodenunruhe, wie man nach einem Vorschlag B. GUTENBERG's diese Erscheinung auch nennt, zeigt Fig. 17, die in der astronomisch-meteorologischen Anstalt der Universität Basel aufgenommen wurde. Die Zeitmarken im Intervall von einer Minute sind durch kleine Unterbrechungen in der Kurve gekennzeichnet. Greifen wir aus einer solchen Auf-

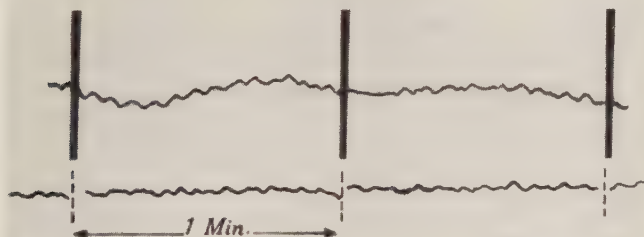


Fig. 18.

zeichnung von seismischer Bodenunruhe willkürlich ein Kurvenstück heraus und stellen es irgend einem Ausschnitt einer Luftdruckregistrierung, die die genannten kurzperiodischen Schwankungen enthält, gegenüber, wie das in Fig. 18 dargestellt ist (unten seismische Bodenunruhe, oben Luftdruckschwankungen), so ist eine gewisse Ähnlichkeit in Periodendauer und Charakter der beiden Kurven leicht zu erkennen. Diese Ähnlichkeit könnte zur Vermu-

tung Anlass geben, dass die Druckmessdose unserer Apparatur auch als Seismograph wirkt, d. h. nicht nur Luftdruckschwankungen, sondern auch die seismische Bodenunruhe registriert. Dass dies nicht der Fall ist, zeigt die Berechnung der Trägheitskräfte pro cm^2 der Membranfläche, wenn die Druckdose die Bewegung der seismischen Bodenunruhe mitmacht. Nach B. GUTENBERG⁹⁾ überschreitet die Amplitude der seismischen Bodenunruhe in Zürich kaum 1μ . Erfolgt die Bodenbewegung, d. h. auch die Bewegung der Messdose in der Vertikalen nach der Gleichung $y = a \sin \omega t$, so beträgt der Momentanwert K der Trägheitskraft pro cm^2 der Membranfläche

$$K = -\mu y'' \text{ und deren Amplitude } K_0 = \mu \omega^2 a,$$

worin μ die Masse pro cm^2 der Membran bedeutet.

$$\text{Mit den Zahlenwerten: } \nu = 0,2 \text{ sec}^{-1}$$

$$a = 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\mu = 10^{-2} \text{ gcm}^{-2}$$

ergibt sich für K_0 der Wert von $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ dyncm}^{-2}$ oder $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mm Hg}$. Die durch die seismische Bodenunruhe hervorgerufenen Drucke auf die Membran sind also ungefähr 10^5 mal kleiner als die gemessenen Luftdruckschwankungen. Die registrierten Kurven sind also tatsächlich Luftdruckschwankungen, was übrigens auch mit der früher angeführten experimentellen Feststellung übereinstimmt, dass die Schwankungen verschwinden, wenn die druckempfindliche Dose durch eine Glasglocke von der Aussenluft abgeschlossen wird (Fig. 14).

Es bleibt noch die Möglichkeit, dass die Erdoberfläche durch die seismische Bodenunruhe wie eine schwingende Membran Luftdruckschwankungen in der umgebenden Luftschicht erzeugt, oder, was auf dasselbe herauskommt, dass die über der Dosenmembran lagernde Luftmasse bei der Bewegung der Messdose durch die Bodenunruhe Druckkräfte von der Grössenordnung der gemessenen Luftdruckschwankungen bewirkt. Zur Berechnung dieser Druckkräfte legen wir wiederum den von GUTENBERG angegebenen Wert von 10^{-4} cm für die Amplitude der Bodenbewegung zugrunde. Nach der Akustik besteht bei sinusförmiger Bewegung zwischen Teilchengeschwindigkeit s und erzeugtem Schalldruck p die Beziehung $p = s \cdot z$, wo z den Schallwellenwiderstand bedeutet. Die Teilchengeschwindigkeit der Luft ist gleich der Geschwindigkeit der Erdoberfläche, also $s = a \cdot \omega$, wo a die Amplitude der Bodenbewegung ist.

$$\text{Zahlenwerte: } a = 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\nu = 0,2 \text{ sec}^{-1}$$

$$z = 41,5 \text{ dyn sec cm}^{-2} \text{ für Luft von } 20^\circ \text{ C und } 760 \text{ mm Hg.}$$

Daraus berechnet sich für p der Wert von $5,3 \cdot 10^{-3}$ dyn cm⁻² oder $3,9 \cdot 10^{-6}$ mm Hg, also ein Wert der 10—50mal unter den gemessenen Luftdruckschwankungen liegt. In Wirklichkeit ist der Unterschied grösser, da 10^{-4} cm ein Maximum der Vertikalkomponente darstellt. Damit fällt mit grosser Wahrscheinlichkeit auch die zweite Erklärungsmöglichkeit dahin. Eine gleichzeitige Registrierung von Luftdruckschwankungen und seismischer Bodenunruhe am gleichen Ort wäre aber trotzdem noch erwünscht, da die Grösse der Bodenunruhe auch vom geologischen Untergrund, auf dem sich die betreffende seismische Station befindet, abhängt (B. GUTENBERG, loc. cit.). Eine solche Parallelregistrierung liess sich aber bis jetzt aus technischen Gründen noch nicht durchführen.

Vorläufig bleibt also die Ursache dieser kurzperiodischen Luftdruckschwankungen ungeklärt. Die Frage, ob die Ähnlichkeit in Periodendauer und Charakter der beiden Erscheinungen nur zufällig besteht, oder ob die Bodenunruhe und diese Luftdruckschwankungen eine gemeinsame Ursache oder einen ähnlichen Entstehungsmechanismus haben, kann vielleicht erst durch mehrjährige Registrierungen entschieden werden, bedürfte jedenfalls grosser synchroner Messreihen an verschiedenen Orten. Solche Versuche würden unter Umständen auch aufschlussreich für die Theorien der Entstehung der seismischen Bodenunruhe sein, da auf diesem Gebiete immer noch Unklarheiten herrschen. Diejenige Hypothese über die Entstehung der Bodenunruhe, die von den meisten Geophysikern anerkannt wird, formuliert B. GUTENBERG (loc. cit.) wie folgt: „Die Ursache der regelmässigen Bodenunruhe mit Perioden von 4—10 Sekunden sind, wie E. WIECHERT zuerst vermutete, Brandungen an den Steilküsten Westeuropas. Die hierdurch hervorgerufenen Bewegungen pflanzen sich, besonders bei starker Brandung an der Küste Norwegens, bis nach Zentralasien fort. Die Höchstwerte der Bewegung treten in der Nähe der stärksten Steilküstenbrandung auf.“ Diese Ansicht wird aber nicht von allen Autoren geteilt, so sprach z. B. O. MEISSNER die Ansicht aus, „dass die *Luftunruhe* der veranlassende Faktor der Bodenunruhe sei“ (GUTENBERG, loc. cit.).

Wenn also zwischen seismischer Bodenunruhe und Luftdruckschwankungen eine Korrelation existiert, so müsste sich diese, da die Grösse der seismischen Bodenunruhe durch gewisse meteorologische und geophysikalische Vorgänge (z. B. Brandung, Luftdruckverteilung und Wind) beeinflusst wird und überdies auch einen charakteristischen Jahresgang aufweist, durch Vergleich der Luftdruckschwankungen mit den gleichzeitigen mikroseismischen Registrierungen in- und ausländischer Stationen herausfinden lassen.

Weitere Aufschlüsse über die Natur dieser kurzperiodischen Luftdruckschwankungen bekäme man durch gleichzeitige Registrierungen an verschiedenen Orten, die in horizontaler oder vertikaler Richtung einige hundert Meter auseinanderliegen; aus dabei auftretenden Phasenverschiebungen könnte ihre Ausbreitungsrichtung ermittelt werden. Diese sehr umfangreichen Untersuchungen sollen späteren Arbeiten vorbehalten sein.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. DESSAUER, bin ich für das stete Interesse und das Wohlwollen, womit er diese Arbeit gefördert hat, zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Dr. V. HARDUNG danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Literatur.

- ¹⁾ F. DESSAUER, „Zehn Jahre Forschung auf physikalisch-medizinischem Grenzgebiet“, Frankfurt.
- ²⁾ W. SCHMIDT, Wiener Bericht **118** (1909), 885; W. SCHMIDT, Wiener Bericht **122** (1913), 835; W. SCHMIDT, Wiener Bericht **29**, (1912) 406; W. SCHMIDT, Wiener Bericht **122** (1914), 908ff.
- ³⁾ W. STORM VAN LEEUWEN und J. BOOIJ, Gerl. Beitr. Geophys. **39** (1933), 105; W. STORM VAN LEEUWEN und J. BOOIJ, Gerl. Beitr. Geophys. **44** (1935), 400ff.
- ⁴⁾ S. REISCH, Zs. f. Hochfr. techn. **38** (1931), 101.
- ⁵⁾ W. FRICKE, Zs. f. Hochfr. techn. **43** (1934), 149.
- ⁶⁾ BARKHAUSEN, Jahrb. d. drahtlosen Tel. **21** (1923), 198.
- ⁷⁾ RUKOP und L. HAUSER, Zs. f. techn. Phys. (1923), 101.
- ⁸⁾ C. MAINKA, Geophysik von A. PREY, C. MAINKA, E. TAMS, Berlin (1922), p. 206.
- ⁹⁾ B. GUTENBERG, „Die seismische Bodenunruhe“, Sammlung geophysikalischer Schriften Nr. 3.

Physikal. Institut der Universität Freiburg (Schweiz).

Eine automatische Ultrarot-Spektralapparatur für analytische Zwecke

von E. Ganz.

(17. XI. 1945.)

Zusammenfassung. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, mit verhältnismässig einfachen Mitteln eine betriebssichere, automatische Apparatur herzustellen, mit welcher Ultrarot-Spektren für qualitative und quantitative organische Analysen durch Hilfspersonal rasch ermittelt werden können.

Die Ultrarot-Spektroskopie hat sich im Lauf der letzten Jahre zu einem wertvollen Instrument der organischen Chemie entwickelt. Durch Vereinfachung der apparativen und messtechnischen Methodik werden die Ultrarot-Geräte den praktischen Bedürfnissen angepasst, wobei weitgehend schon seit langem bekannte Einzelteile zum Aufbau Verwendung finden.

Die Anordnung der Apparatur ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Zur spektralen Zerlegung der ultraroten Strahlung wird ein Spiegelmonochromator von Zeiss mit einem nutzbaren Öffnungsverhältnis 1 : 7 und Wadsworth-Spiegel verwendet. Die Daten der vier leicht auswechselbaren, je 5 cm hohen Prismen sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Material	Benutzt im Bereich	Brechender Winkel φ	Basislänge b	Mit Spalten eingestelltes Auflösungsvermögen $\Delta\lambda$
Glas . . .	0,8— 2,7 μ	60°	70 mm	0,02 μ
LiF . . .	2,2— 6 μ	82°	75 mm	0,05 μ
NaCl . . .	5 —16 μ	67°	73 mm	0,1 μ
KBr . . .	14 —24 μ	60°	70 mm	0,2 μ

Der aus dem Austrittsspalt eines optisch idealen Monochromators fallende Wellenlängenbereich $\delta\lambda$ beträgt bei endlichen Spaltbreiten und einmaliger Durchsetzung des Prismas im Minimum der Ablenkung (Wadsworth-Anordnung) näherungsweise:

$$\delta\lambda = \left(\frac{S_1}{f_1} + \frac{S_2}{f_2} \right) \frac{\sqrt{1 - n^2 \cdot \sin^2 \varphi / 2}}{-2 \frac{dn}{d\lambda} \sin \varphi / 2} + \frac{\lambda}{-b \frac{dn}{d\lambda}}.$$

Dabei bedeuten S_1 und S_2 die Breiten des Eintritts- bzw. Austritts-Spalt; f_1 und f_2 die Brennweiten des Kollimator- bzw. des „Kamera“-Spiegels; φ der brechende Winkel und b die Basisbreite des Prismas; n dessen Brechungsindex und $\frac{dn}{d\lambda}$ dessen Dispersion für die Wellenlänge λ . Der erste Summand von $\delta\lambda$ stellt den durch die Dispersion bei endlichen Spaltbreiten bedingten Anteil, der zweite Summand den Einfluss der Beugung am Prisma (nach RALEIGH) dar.

Die Gesamtintensität des aus S_2 tretenden Wellenlängenbereiches $\delta\lambda$ ist dem Produkt $S_1/f_1 \times S_2/f_2$ proportional. Sie wird bei gleichbleibender Unreinheit ($\delta\lambda = \text{const.}$) maximal, wenn $S_1/f_1 = S_2/f_2$ gewählt wird. Sind noch, wie meist üblich, beide Brennweiten gleich gross ($f_1 = f_2 = f$), so ergeben sich gleiche Breiten des Ein- und Austrittsspalt ($S_1 = S_2 = S$).

Nach der Definition des Auflösungsvermögens $\Delta\lambda$ können nun zwei Banden gerade nicht mehr getrennt werden, wenn ihr Abstand $\delta\lambda/2$ beträgt. Das theoretische Auflösungsvermögen des symmetrischen Wadsworth-Monochromators¹⁾ ist demnach

$$\Delta\lambda = \frac{\delta\lambda}{2} = \frac{1}{-2 \frac{dn}{d\lambda}} \left(\frac{S}{f} \cdot \frac{\sqrt{1 - n^2 \cdot \sin^2 \varphi/2}}{\sin \varphi/2} + \frac{\lambda}{b} \right).$$

Nach dieser Formel wurden als Funktion der Wellenlänge die Spaltbreiten berechnet, welche je über den ganzen benutzten Bereich der vier Prismen die in Tabelle 1 angegebenen Auflösungsvermögen $\Delta\lambda$ ergaben. Dabei zeigte sich, dass diese Spaltbreiten in erster Näherung der Drehung des Prismas proportional sind, welche zur Einstellung der zugehörigen Wellenlängen erforderlich ist. (Ausnahme: Gebiet 0,8—1,7 μ mit Glasprisma.) Die Einstelltrommeln der Spalte wurden deshalb durch geeignete Untersetzungen mit dem Antrieb des Prismmentischens gekuppelt, sodass das Auflösungsvermögen über den ganzen benutzten Spektralbereich jedes Prismas automatisch annähernd konstant gehalten wird. Diese kontinuierliche Verbreiterung der Spalte mit steigender Wellenlänge hat zudem den Vorteil, dass die Intensitätsabnahme

¹⁾ R. B. BARNES, R. S. McDONALD, V. Z. WILLIAMS und R. F. KINNAIRD (Journ. appl. Physics **16**, 77, 1945) haben diese Formel für den Littrow-Monochromator angegeben, wobei die Verdoppelung der Dispersion offenbar unberücksichtigt blieb, wenn das Prisma zweimal vom Strahlengang durchsetzt wird. Werden die halbierten berechneten Werte in Tabelle I (Seite 82 ebendort) eingesetzt, so ergibt sich eine vernünftige Beziehung mit den experimentell gefundenen Auflösungsvermögen.

der aus dem Monochromator fallenden Strahlung weitgehend kompensiert wird, welche durch die Emissionsverteilung der Strahlungsquelle und durch die Dispersion des Prismas bedingt ist. Dadurch wird das sonst unvermeidliche stufenweise Öffnen der Spalte hin-fällig. Eine Steigerung des Auflösungsvermögens war wegen der verhältnismässig geringen Empfindlichkeit des Radiomikrometers nicht möglich. Wie die Erfahrung zeigte, genügt das mit dieser Anordnung erzielte Auflösungsvermögen, ausgenommen im kurz-welligsten Bereich des Steinsalz-Prismas, zur Aufnahme von Ab-sorptionskurven für analytische Zwecke.

Als Strahlungsquelle Q (Fig. 1) wird ein elektrisch beheizter Siliziumkarbidstab von 50 mm Länge und 5 mm \varnothing verwendet. Er nimmt bei einer Wechselspannung von ca. 30 Volt 200—250 Watt auf und erreicht dabei Temperaturen von 1100—1200°. Die Enden des ziemlich spröden Stabes werden mit einigen Lagen 0,1 mm dicken Aluminiumbleches umwickelt und zwischen je zwei Mes-singklötzen festgeklemt. Diese Art der Elektrodenbefestigung

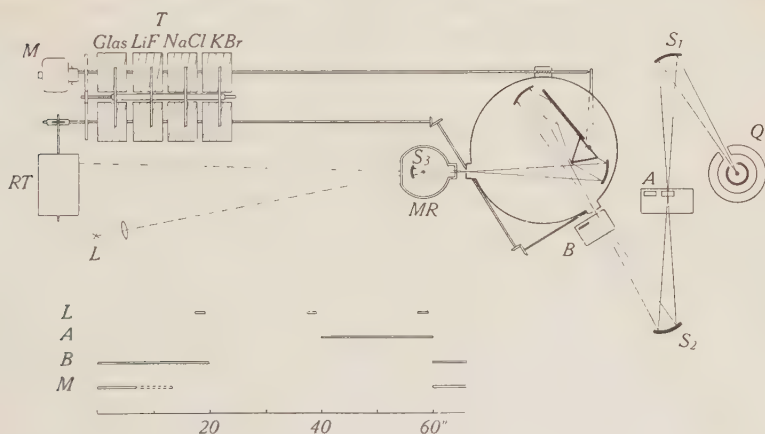


Fig. 1. Apparatur.

A : Absorptionstrog, B : Blende, L : Registrierlampe, M : Antriebsmotor,
 Q : Strahlungsquelle, MR : Radiomikrometer, RT : Registriertrommel,
 S_1 — S_3 : Abbildungsspiegel, T : Steuertrömmeln.

ergab einen zuverlässigeren Kontakt als das von BONNER¹⁾ be-schriebene Hart-Einlöten. Der Siliziumkarbidstab hängt frei im Zentrum eines von LEVIALDI²⁾ empfohlenen zylindrischen Alumi-niumspiegels, welcher durch Reflexion eines grossen Teiles der nach

¹⁾ Rev. Sci. Instr. **8**, 264, 1937.

²⁾ Rev. Sci. Instr. **11**, 429, 1940.

allen Richtungen emittierten Strahlung das mittlere Stück des Glühstiftes auf höhere Temperaturen bringt als die Elektroden. Die ganze Anordnung ist zur Beseitigung störender Strahlung mit einem von Wasser durchflossenen Kühlmantel umgeben. Diese Siliziumkarbidstäbe sind dem Nernst-Stift als Ultrarotstrahler etwa gleichwertig; sie besitzen aber eine wesentlich grössere Lebensdauer und sind weniger heikel.

Mit dem Spiegel S_1 ($f = 20$ cm) wird der Glühstab in natürlicher Grösse abgebildet und das Zwischenbild mit dem zweiten Spiegel S_2 ($f = 15$ cm) auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Die Absorptionströge A werden am Ort des Zwischenbildes in den Strahlengang gebracht. Dadurch können die Dimensionen der Tröge für Flüssigkeiten klein gehalten und Absorptionsrohre für Gase bis zu 20 cm Länge ohne Umstellen der Spiegel verwendet werden. Auch für die Untersuchung fester Substanzen in Form dünner kristallisierter Schichten ist diese Anordnung zweckmässig.

Die Absorptionströge für Flüssigkeiten werden aus zwei Steinsalz- oder Kaliumbromid-Platten gebildet, zwischen welche eine durchlochte Metallfolie und ein Tropfen des zu untersuchenden Stoffes gebracht wird. Wegen der intensiven Ultrarot-Absorption aller organischer Körper genügen meistens Schicht-(Folien)-Dicken von etwa 0,01—0,2 mm. Zur Aufnahme leicht flüchtiger Flüssigkeiten werden die Tröge mit Vorteil durch amalgamierte Bleifolien gedichtet¹⁾. Die so vorbereiteten Tröge werden mit starken Federn in die eine Öffnung des Probenhalters gepresst. Die zweite Öffnung enthält eine leere Platte zur Eliminierung der Reflexionsverluste an den Grenzflächen Luft-Kristallplatte. Der Probenhalter steht auf einem elektrisch gesteuerten Schlitten, mit welchem wahlweise eine der Öffnungen in den Strahlengang gebracht werden kann.

Die Blende B zur Bestimmung der Nullpunktslage des Radiomikrometers befindet sich auf einem gleichgebauten Schlitten unmittelbar vor dem Eintrittsspalt. Zur Beseitigung des Einflusses der relativ intensiven kurzwelligen Streustrahlung werden solche Blendenmaterialien benutzt, welche bei grösstmöglicher Durchlässigkeit für die Streustrahlung die zu messenden längeren Wellenlängen vollständig absorbieren (vgl. Tabelle 2).

Die aus dem Austrittsspalt des Monochromators fallende Strahlung wird mit dem Spiegel S_3 ($f = 3$ cm) auf die ca. 1,5 mm² grosse Lötstelle des von Prof. Dr. M. WEHRLI gebauten Radiomikro-

¹⁾ L. GILDART und N. WRIGHT, Rev. Sci. Instr. **12**, 204, 1941.

meters¹⁾ konzentriert. Das Instrument steht in einem schweren luftdichten, aber nicht evakuierten Metallbehälter. Dieser ist von einem in Fig. 1 nicht gezeichneten Luftthermostaten umgeben, dessen Temperatur wenige Grade über der Raumtemperatur liegt. Durch diese Massnahme kann der Nullpunktsgang auch bei beträchtlichen Schwankungen der Raumtemperatur hinreichend klein gehalten werden.

Tabelle 2.

Prisma	Blenden-	
	-Material	-Dicke
LiF . . .	Schott-Glas BG 19	2 × 2 mm
NaCl . . .	Quarz	2 × 1 mm
KBr . . .	Flußspath	2 × 1,5 mm

Eine manuelle Ausmessung ganzer Absorptionsspektren durch Ablesung der Radiomikrometerauslässe kommt wegen des Zeitaufwandes praktisch nicht in Frage. Das Messverfahren wurde deshalb so entwickelt, dass die zu messenden Größen ohne Bedienung automatisch registriert werden. Dabei waren folgende drei Fälle zu berücksichtigen:

1. Für qualitative Analysen genügt es oft, den allgemeinen Verlauf der Absorption einer Probe in einem gewissen Spektralbereich zu kennen.

2. Für quantitative Bestimmungen muss dagegen die Extinktion mit grösstmöglicher Genauigkeit für eine wenige Wellenlängen ermittelt werden.

3. Zur Charakterisierung bestimmter Substanzen sollen vollständige Extinktionskurven aufgenommen werden.

Diese drei Verfahren können durch Drehen eines Schalters des Steuergerätes wahlweise eingestellt werden, wobei sich folgende Funktionen der Apparatur ergeben:

1. Die mit gewöhnlichem lichtempfindlichem Papier versehene Registriertrommel *RT* dreht sich synchron mit dem Prisma, und der Lichtzeiger des Radiomikrometers zeichnet die von der Probe bei jeder Wellenlänge durchgelassene Strahlungsintensität kontinuierlich auf. Solche Registrierungen (Fig. 2, links oben) erfordern am wenigsten Zeit; sie geben aber nicht den wahren Verlauf der Durchlässigkeit, da einerseits infolge der Emissionsverteilung der Strahlungsquelle sowie der Wasserdampf-(6—7 μ)- bzw. Kohlen-

¹⁾ R. FICHTER, H.P.A. 13, 309, 1940.

säure-(15 μ)-Absorption der Intensitätsverlauf ohne absorbierende Substanz (Fig. 2, links unten) wellenlängenabhängig ist und andererseits die Aufzeichnung der Kurve wegen der Trägheit des Radiomikrometers der vom Monochromator eingestellten Wellenlänge nachhinkt (z. B. CO_2 -Bande 14,97 μ !).

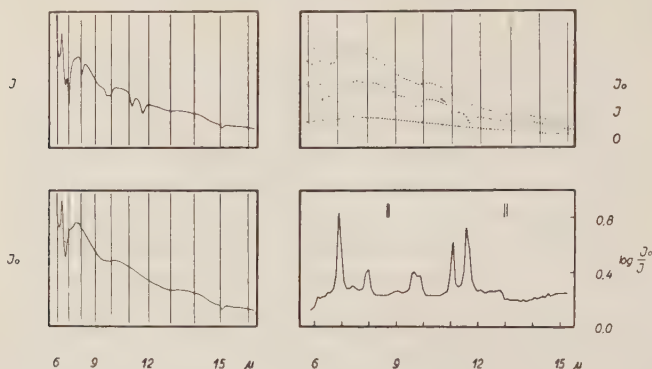


Fig. 2.

Oben: Kontinuierliche und punktweise Registrierungen der Absorption einer ca. 0,06 mm dicken Zylohexan-Schicht.

Unten: Kontinuierliche Registrierung der Intensitätsverteilung ohne absorbierende Probe; daneben Auswertung der punktweisen Registrierung.

2. Die gewünschten Wellenlängen (z. B. die Stellen maximaler Absorption der Komponenten eines Gemisches¹⁾) werden manuell eingestellt. Ein Synchronmotor steuert in Anlehnung an das Verfahren von GERSHINOWITZ und WILSON²⁾ Registrierlampe, Absorptionstrog und Blende nach dem in Fig. 1 unten angegebenen Programm. Dadurch entsteht auf dem Registrierpapier ein Punkte-Tripel, aus welchem sich die Extinktion einfach ermitteln lässt. Diese Aufnahmen können zur Erzielung einer genügenden Genauigkeit wiederholt werden.

3. Dieses Aufnahmeverfahren unterscheidet sich vom Vorhergehenden nur dadurch, dass auch die Einstellung der Wellenlängen automatisch erfolgt (Fig. 2 rechts oben). Der Abstand zwischen je zwei Messpunkten wird gleich dem konstanten, von den Spalten eingestellten Auflösungsvermögen $\Delta\lambda$ (Tabelle 1) gewählt. Da das effektive Auflösungsvermögen den nach der Formel berechneten Wert von $\Delta\lambda$ nicht erreicht, wird das Spektrum in etwas übereinandergreifenden Wellenlängenbereichen abgetastet. Die in $\Delta\lambda$ äqui-

¹⁾ E. GANZ, *Helv. chim. acta*, **28**, 1580, 1945.

²⁾ *Journ. Chem. Physics* **6**, 197, 1938.

distante Folge der Messpunkte erleichtert die Auswertung sehr, sie bedingt aber, dass das Prisma des Monochromators von Messpunkt zu Messpunkt um verschiedene Beträge gedreht wird. Deshalb wurde auf der Antriebsachse des Monochromators für jedes der vier Prismen eine Trommel T angebracht, auf welcher längs einer Spirale von etwa 4 m Länge die Meßstellen durch Einbohren von kleinen Löchern markiert wurden. Diese betätigen Kontakte, welche der Spirallinie nachfolgend den Antriebsmotor M an den vorbestimmten Meßstellen anhalten. Nach Aufzeichnung eines Punkte-Tripels (Nullpunkt, I_0 und I) wird der Antriebsmotor M durch einen Impuls des Steuergerätes in Gang gesetzt und zugleich die Registriertrommel mit einem Schrittrelais etwas gedreht.

Die zweite, jedem Prisma zugehörige Trommel erzeugt analog die auf den Registrierungen sichtbaren Wellenlängenmarken. Die aus den Brechungsindizes berechneten Dispersionskurven wurden mit einigen der von SHEARIN und PLYLER¹⁾ angegebenen Eichwellenlängen geprüft und an wenigen Stellen etwas korrigiert. Die mechanische Reproduzierbarkeit der Meßstellen ist besser als die bei Schwankungen der Raumtemperatur entstehenden Fehler infolge der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex. Diese sind bei genauen Messungen an steil abfallenden Banden zu beachten, stören aber im allgemeinen wegen des relativ geringen Auflösungsvermögens nicht.

Der Zeitbedarf für die Aufnahme des ganzen Spektralbereiches eines Prismas nach dem ersten und dritten Verfahren sowie für die Auswertung ist in Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3.

Prisma	Automatische Aufnahme		Manuelle Auswertung
	Kontinuierlich qualitativ	Punktweise quantitativ	Punktweise quantitativ
Glas . . .	5'	2 h 15'	25'
LiF . . .	18'	1 h 20'	15'
NaCl . . .	13'	2 h 05'	25'
KBr . . .	7'	50'	10'

Durch Begrenzung der Bereiche mit separaten Einstelltrommeln können auch beliebige Spektralausschnitte untersucht werden. Das Gerät läuft nach Beendigung der Aufnahme in die Ausgangsstellung zurück und schaltet sich automatisch aus.

¹⁾ Journ. opt. Soc. Am. **28**, 61, 1938.

Die punktweisen Registrierungen nach dem zweiten und dritten Verfahren werden manuell mit einem einfachen Gerät ausgewertet, dessen Prinzip schon wiederholt beschrieben worden ist¹⁾. Die damit direkt ermittelten Werte von $\log \dot{I}_0/I$ werden als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet und ergeben die in Fig. 2 unten rechts dargestellte Absorptionskurve.

Bei der Behandlung recht verschiedenartiger Probleme hat es sich gezeigt, dass die Kombination der drei verschiedenen Aufnahmeverfahren zweckmässig ist.

Der Verfasser ist der K.T.A. für die Freigabe dieser Arbeit zur Publikation zu bestem Dank verpflichtet.

Wimmis, Laboratorium der Kriegstechnischen Abteilung.

¹⁾ H. GERSHINOWITZ und E. B. WILSON, l. c.; H. A. WILLIS und A. R. PHILPOTTS, Trans. Faraday Soc. **41**, 187, 1945.

HELVETICA PHYSICA ACTA

VOLUMEN XVIII

AUTORENREGISTER - TABLE DES AUTEURS

	Seite
ALDER, F.: s. Huber und Alder	232
BANTLE, W. (ETH. Zürich): Ein gezüchteter Kristall mit einem Null-Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz bei Zimmertemperatur . .	245
BANTLE, W. und Matthias, B. (ETH. Zürich): Eine rein elektrische Methode zur Messung von Piezomoduln	242
BANTLE, W., Matthias, B. und Scherrer, P.: Dynamische Messungen an KH_2PO_4 - und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Kristallen	389
BÄRTSCHI, P.: Über eine Umwandlung höherer Art in Trihydrogen-Perjodat-Kristallen	267
BÄRTSCHI, P., Matthias, B., Merz, W. und Scherrer, P. (ETH. Zürich): Verschiebung des Sprungpunktes der NH_3 -Rotationsumwandlung	238
BÄRTSCHI, P., Matthias, B., Merz, W. und Scherrer, P. (ETH. Zürich): Eine neue, seignette-elektrische Modifikation von Rubidiumphosphat . . .	240
BAUMGARTNER, WILLY: Zur Verflüssigung von Gaskugeln	167
BENDEL, L. (Luzern): Das allgemeine gültige Druckverformungsgesetz . .	447
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	231 und 447
BLEULER, E.: s. Züti und Bleuler	263
BLEULER, E., Scherrer, P. und Züti, W. (ETH. Zürich): Bestimmung von Kernmassen unter Zuhilfenahme von β - γ -Koinzidenzen	262
BLEULER, Konrad: Ein Beitrag zum Zwei-Nukleon-Problem	317
BÖMMEL, Hans: Die Messung der Geschwindigkeit und der Absorption von Ultraschall in Gasen vermittelt der optischen Methode	3
BÖMMEL, H. et Nikitine, S. (Université de Zurich): Contribution à l'étude des propriétés optiques d'une solution colloïdale de trioxyde de tungstène parcourue par des ultrasons	234
BRADT, H., Gugelot, P.-C., Huber, O., Medicus, H., Preiswerk, P. und Scherrer, P. (ETH. Zürich): K-Einfang und Positronenemission von Cu^{61} und Cu^{64}	252
BRADT, H., Gugelot, P.-C., Huber, O., Medicus, H., Preiswerk, P. und Scherrer, P. (ETH. Zürich): Prüfung der Fermischen Theorie durch Messung der relativen Wahrscheinlichkeit von K-Einfang und Positronenemission des $6,7 \text{ h } \text{Cd}^{107, 109}$	255 und 351
BRADT, H., Gugelot, P.-C., Huber, O., Medicus, H., Preiswerk, P. und Scherrer, P. (ETH. Zürich): Die metastabilen Zustände der Silberkerne Ag^{107} und Ag^{109}	256

BRADT, H., Gugelot, P.-C., Huber, O., Medicus, H., Preiswerk, P. und Scherrer, P. (ETH. Zürich): Die radioaktive Umwandlung des Cr^{51}	259
BRADT, H., Halter, J., Heine, H.-G. und Scherrer, P. (ETH. Zürich): Paaremission des ThC''	457
BRADT, H. und Scherrer, P. (ETH. Zürich): Der Zerfall des UZ und die UX_2 -UZ-Isomerie	260 und 405
BRAUN, A. und Busch, G. (ETH. Zürich): Elektrische Leitfähigkeit des Siliziumkarbids	251
BRINER, Hermann: Interferenzarme Schallwand	467
BUSCH, G.: s. Braun und Busch	251
FIERZ, Markus: Zur Spin-Bahnkoppelung zweier Nukleonen in der Mesonentheorie	158
GANZ, E.: Eine automatische Ultrarot-Spektralapparatur für analytische Zwecke	551
GASSER, A.: Entstehung, Aufbau, Energiehaushalt und Alter der Sterne und ihrer Planeten	226
GIBERT, A. et Rossel, J.: Liquéfacteur d'hydrogène pour températures variables entre 20° et 55 K	343
GOLDSCHMIDT, R. (Cossonay-Gare): Dielektrische Untersuchungen an polymeren Flüssigkeiten	459
GUGELOT, P.-C.: s. Bradt, Gugelot, Huber, Medicus, Preiswerk und Scherrer	252, 255, 256, 259, 351
GUTZWILLER, N.: Über den Einfluss des molekularen elektrostatischen Feldes eines Lösungsmittels auf das optische Drehvermögen	497
GUTZWILLER, N.: s. Hagenbach und Gutzwiller	238
HAGENBACH, A. und Gutzwiller, N. (Basel): Optisches Drehvermögen und elektrostatisches Lösungsmittelfeld	238
HALTER, J.: s. Bradt, Halter, Heine und Scherrer	457
HARDUNG, Victor: Über einige strahlenbiologische Untersuchungen mit weichen Röntgenstrahlen	45
HEINE, H.-G.: s. Bradt, Halter, Heine und Scherrer	457
HOURIET, A.: Structure du nucléon d'après les théories mésoniques à couplage serré	473
HUBER, O.: s. Bradt, Gugelot, Huber, Medicus, Preiswerk und Scherrer	252, 255, 256, 259, 351
HUBER, O., Lienhard, O., Scherrer, P. und Wäffler, H.: Eine einfache Absorptionsmethode zur Energiebestimmung intensitätsschwacher β -Spektren	221
HUBER, P. und Alder, F. (Basel): Zum Ausbreitungsmechanismus der Entladung in einem Zählrohr mit Alkoholdämpfzusatz	232
LIENHARD, O.: s. Huber, Lienhard, Scherrer und Wäffler	221
LOTMAR, W. (Aarau): Zur Kristallisation des amorphen Antimons	232
LOTMAR, W. (Aarau): Über die Kristallisation dünner Antimonschichten	369
LÜDI, F. (Brown Boveri & Co., Baden, Aargau): Über den Schroteffekt und die Empfangs-Empfindlichkeit bei Laufzeitröhren	265
MÄDER, Friedrich: Universalmessgerät für spektrale und integrale Licht- und Farbmessungen	125

MÄHLY, H. (ETH. Zürich): Eigenschwingungen dünner quadratischer Kristallplatten	248
MATTHIAS, B.: s. Bantle und Matthias	242
MATTHIAS, B.: s. Bantle, Matthias und Scherrer	389
MATTHIAS, B.: s. Bärtschi, Matthias, Merz und Scherrer	238, 240
MEDICUS: s. Bradt, Gugelot, Huber, Medicus, Preiswerk und Scherrer	252, 255, 256, 259, 351
MEILI, Ernst: Über die Charakteristik der Townsend-Entladung und deren Beeinflussung durch Bestrahlen der Kathode	79
MELCHER, D.: Beitrag zur Struktur der Ozon-Huggins-Bande	72
MERCIER, A. (Bern): Zur Elektrizitätslehre II	451
MERZ, W.: s. Bärtschi, Matthias, Merz und Scherrer	238, 240
MIESCHER, E. und Tschudin, K. (Basel): Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis	456
NIKITINE, S.: s. Bömmel und Nikitine	234
PERRIER, Albert (Lausanne): Magnétogalvanisme, rotations de moments et translations de parois de domaines cristallins élémentaires	451
PICCARD, A. (Aluminium-Industrie A. G., Chippis): Apparat zur automatischen Thermoanalyse	449, 460
PREISWERK, P.: s. Bradt, Gugelot, Huber, Medicus, Preiswerk und Scherrer	252, 255, 256, 259, 351
ROSSEL, J.: s. Gibert und Rossel	343
SAXER, L.: Elektrische Messung kleiner atmosphärischer Druckschwankungen	527
SCHERRER, P.: s. Bantle, Matthias und Scherrer	389
SCHERRER, P.: s. Bärtschi, Matthias, Merz und Scherrer	238, 240
SCHERRER, P.: s. Bleuler, Scherrer und Zünti	262
SCHERRER, P.: s. Bradt, Gugelot, Huber, Medicus, Preiswerk und Scherrer	252, 255, 256, 259, 351
SCHERRER, P.: s. Bradt, Halter, Heine und Scherrer	457
SCHERRER, P.: s. Bradt und Scherrer	260, 405
SCHERRER, P.: s. Huber, Lienhard, Scherrer und Wäffler	221
SCHILT, H. (Biel): Zur Elektrizitätslehre, I	449
SPINNLER, W.: Das Bandenspektrum von Tellurdichlorid als verbotenes System	297
STÜCKELBERG, E. C. G.: La charge gravifique et le spin de l'électron classique	21
STÜCKELBERG, E. C. G.: Mécanique fonctionnelle	195
TSCHUDIN, K.: s. Miescher und Tschudin	456
WÄFFLER, H.: s. Huber, Lienhard, Scherrer und Wäffler	221
WENZEL, G.: Anisotropie der Proton-Neutron-Streuung und symmetrische Mesontheorie	430
ZÜNTI, W.: s. Bleuler, Scherrer und Zünti	262
ZÜNTI, W. und Bleuler, E. (ETH. Zürich): Über zwei Aktivitäten S^{37} und P^{34} , die durch schnelle Neutronen in Chlor induziert werden	263

HELVETICA PHYSICA ACTA

VOLUMEN XVIII

INHALTS-VERZEICHNIS — TABLE DES MATIÈRES

	Seite
<i>Fasciculus I</i>	
(12. II. 1945)	
HANS BÖMMEL: Die Messung der Geschwindigkeit und der Absorption von Ultraschall in Gasen vermittelt der optischen Methode	3
E. C. G. STUECKELBERG: La charge gravifique et le spin de l'électron classique	21
VICTOR HARDUNG: Über einige strahlenbiologische Untersuchungen mit wei- chen Röntgenstrahlen	45
D. MELCHER: Beitrag zur Struktur der Ozon-Huggins-Bande	72

<i>Fasciculus II</i>	
(23. IV. 1945)	
ERNST MEILI: Über die Charakteristik der Townsend-Entladung und deren Beeinflussung durch Bestrahlen der Kathode	79
FRIEDRICH MÄDER: Universalmessgerät für spektrale und integrale Licht- und Farbmessungen	125
MARKUS FIERZ: Zur Spin-Bahnkoppelung zweier Nukleonen in der Meson- theorie	158

<i>Fasciculus III</i>	
(28. V. 1945)	
WILLY BAUMGARTNER: Zur Verflüssigung von Gaskugeln	167
E. C. G. STUECKELBERG: Mécanique fonctionnelle	195
O. HUBER, O. LIENHARD, P. SCHERRER und H. WÄFFLER: Eine einfache Absorptionsmethode zur Energiebestimmung intensitätsschwacher β -Spektren	221
A. GASSER: Entstehung, Aufbau, Energiehaushalt und Alter der Sterne und ihrer Planeten	226

<i>Fasciculus IV</i>	
(16. VII. 1945)	
Compte-rendu de la séance de la Société Suisse de Physique	231
W. LOTMAR (Aarau): Zur Kristallisation des amorphen Antimons . .	232

P. HUBER und F. ALDER (Basel): Zum Ausbreitungsmechanismus der Entladung in einem Zählrohr mit Alkoholdampfzusatz	232
H. BÖMMEL et S. NIKITINE (Université de Zurich): Contribution à l'étude des propriétés optiques d'une solution colloïdale de trioxyde de tungstène parcourue par des ultrasons	234
A. HAGENBACH und N. GUTZWILLER (Basel): Optisches Drehvermögen und elektrostatisches Lösungsmittelfeld	238
P. BÄRTSCHI, B. MATTHIAS, W. MERZ und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich): Verschiebung des Sprungpunkts der NH_4 -Rotationsumwandlung	238
P. BÄRTSCHI, B. MATTHIAS, W. MERZ und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich): Eine neue, seignette-elektrische Modifikation von Rubidiumphosphat	240
W. BANTLE und B. MATTHIAS (E.T.H. Zürich): Eine rein elektrische Methode zur Messung von Piezomoduln	242
W. BANTLE (E.T.H. Zürich): Ein gezüchteter Kristall mit einem Null-Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz bei Zimmertemperatur	245
H. MÄHLY (E.T.H. Zürich): Eigenschwingungen dünner quadratischer Kristallplatten	248
A. BRAUN und G. BUSCH (E.T.H. Zürich): Elektrische Leitfähigkeit des Siliziumkarbids	251
H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich): K-Einfang und Positronenemission von Cu^{61} und Cu^{64}	252
H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich): Prüfung der Fermischen Theorie durch Messung der relativen Wahrscheinlichkeit von K-Einfang und Positronenemission des $6,7 \text{ h } \text{Cd}^{107, 109}$	255
H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich): Die metastabilen Zustände der Silberkerne Ag^{107} und Ag^{109}	256
H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich): Die radioaktive Umwandlung des Cr^{51}	259
H. BRADT und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich): Der Zerfall des UZ und die UX_2UZ -Isomerie	260
E. BLEULER, P. SCHERRER und W. ZÜNTI (E.T.H. Zürich): Bestimmung von Kernmassen unter Zuhilfenahme von β - γ -Koinzidenzen	262
W. ZÜNTI und E. BLEULER (E.T.H. Zürich): Über zwei Aktivitäten S^{37} und P^{34} , die durch schnelle Neutronen in Chlor induziert werden	263
F. LÜDI (Brown Boveri & Co., Baden, Aargau): Über den Schroteffekt und die Empfangs-Empfindlichkeit bei Laufzeitröhren	265
P. BAERTSCHI: Über eine Umwandlung höherer Art in Trihydrogen-Perjodat-Kristallen	267
W. SPINNLER: Das Bandenspektrum von Tellurdichlorid als verbotenes System	297
KONRAD BLEULER: Ein Beitrag zum Zwei-Nukleon-Problem	317
A. GIBERT et J. ROSSEL: Liquéfacteur d'hydrogène pour températures variables entre 20^0 et 55^0 K	343

Fasciculus V

(31. VIII. 1945)

H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK und P. SCHERRER: Prüfung der Fermischen Theorie des β -Zerfalls durch Messung der Wahrscheinlichkeit von K -Einfang und e^+ -Emission des 6,7 h Cadmiums	351
W. LOTMAR: Über die Kristallisation dünner Antimonschichten	369
W. BANTLE, B. MATTHIAS und P. SCHERRER: Dynamische Messungen an KH_2PO_4 - und $NH_4H_2PO_4$ -Kristallen	389
H. BRADT und P. SCHERRER: Der Zerfall des UZ und die UX_2 -UZ-Isomerie	405
G. WENZEL: Anisotropie der Proton-Neutron-Streuung und symmetrische Mesontheorie	430

Fasciculus VI

(6. VI. 1945)

Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	447
L. BENDEL (Luzern): Das allgemeine gültige Druckverformungsgesetz	447
A. PICCARD (Aluminium-Industrie A.G., Chippis): Apparat zur automa- tischen Thermoanalyse	449
H. SCHILT (Biel): Zur Elektrizitätslehre I.	449
A. MERCIER (Bern): Zur Elektrizitätslehre II	451
ALBERT PERRIER (Lausanne): Magnétogalvanisme, rotations de moments et translations de parois de domaines cristallins élémentaires . . .	451
E. MIESCHER und K. TSCHUDIN (Basel): Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis	456
H. BRADT, J. HALTER, H.-G. HEINE und P. SCHERRER (E.T.H. Zürich) Paaremission des ThC''	457
R. GOLDSCHMIDT (Cossonay-Gare): Dielektrische Untersuchungen an polymeren Flüssigkeiten	459
A. PICCARD: Apparat zur automatischen Thermoanalyse	460
HERMANN BRINER: Interferenzarme Schallwand	467
A. HOURIET: Structure du nucléon d'après les théories mésoniques à cou- plage serré	473
Erratum	496

Fasciculus VII

(29. XII. 1945)

N. GUTZWILLER: Über den Einfluss des molekularen elektrostatischen Fel- des eines Lösungsmittels auf das optische Drehvermögen	497
L. SAXER: Elektrische Messung kleiner atmosphärischer Druckschwankungen	527
E. GANZ: Eine automatische Ultrarot-Spektralapparatur für analytische Zwecke	551
AUTORENREGISTER	559
INHALTSVERZEICHNIS	562